
Elektrische und strukturelle Eigenschaften von supraleitenden Schichten in Gallium- implantiertem Silizium und Germanium

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Fakultät für
Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von

M. Sc. Jan Fiedler

geboren am 02.07.1985 in Leipzig

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Manfred Helm
(Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)

Tag der Einreichung: 15.02.2013

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.08.2013

„Die Mühen der Gebirge liegen hinter uns.
Vor uns liegen die Mühen der Ebenen.“

Bertolt Brecht, Wahrnehmung

Kurzfassung

Zielstellung der Dissertation ist die erstmalige detaillierte Analyse der Auswirkungen von supraleitenden Galliumausscheidungen auf das elektrische Transportverhalten hochdotierter Silizium- und Germaniumschichten. Dafür wird ein neues Verfahren zur Herstellung von supraleitenden Schichten in kommerziellen Silizium- und Germanium-Wafern mit Hilfe von Ionenimplantation und Kurzzeitausheilung entwickelt. Da bei bisherigen Untersuchungen an Gallium-dotiertem Germanium nicht abschließend geklärt werden konnte, ob die Supraleitung durch die Dotierung oder Galliumausscheidungen hervorgerufen wird, sollen die neu gewonnen Erkenntnisse zur Beantwortung dieser Fragestellung beitragen.

Mittels Ionenimplantation durch eine 30 nm dünne SiO_2 - oder Si_3N_4 -Deckschicht wurden Galliumkonzentrationen weit über der Gleichgewichtslöslichkeit in die Silizium- und Germaniumsubstrate eingebracht. Kurzzeitausheilverfahren wurden verwendet, um die Gitterstruktur wiederherzustellen und die Umverteilung des Galliums anzuregen. Die Strukturanalysen mit Transmissions-Elektronenmikroskopie sowie energiedispersiver Röntgen-Spektroskopie belegen die Bildung von amorphen Gallium-reichen Ausscheidungen. Die Umverteilung des Galliums wurde mit Rutherford-Rückstreuung sowie Augerelektronen-Spektroskopie untersucht und unter Berücksichtigung der verfügbaren Literatur diskutiert. Daraus konnte ein Modell entwickelt werden, welches die Ursache für die Ausbildung der erstmalig beobachteten 10 nm dünnen Gallium-reichen Schichten an der Deckschicht/Halbleiter-Grenzfläche beschreibt.

Die hergestellten Gallium-reichen Grenzflächenschichten konnten nun genutzt werden, um in Ergänzung zu den in der Literatur bekannten Untersuchungen an hochdotierten Halbleitern die elektrischen Eigenschaften von Schichten mit einer hohen Dichte an Ausscheidungen zu analysieren. Übersteigt die Galliumkonzentration an der Grenzfläche den kritischen Wert 15 at.%, können die Schichten bei Temperaturen unterhalb von 6 – 7 K supraleitend werden und zeigen damit eine ähnlich kritische Temperatur wie bereits untersuchte dünne amorphe Galliumfilme. Es wird somit erstmalig gezeigt, dass Gallium-reiche Ausscheidungen eine mit reinem Gallium vergleichbare kritische Temperatur haben. Der bisher häufig als Funktion der Schichtdicke erforschte Supraleiter-Isolator-Übergang konnte in den Schichten durch die Variation der Ausheilzeit hervorgerufen werden. In Übereinstimmung mit der Literatur ist der normalleitende Schichtwiderstand als entscheidender Parameter für den Phasenübergang anzusehen.

Da sich Gallium-reiche Ausscheidungen in Germanium wegen der geringen Differenz in Masse und Elektronenstruktur nur schwer nachweisen lassen, erfolgten die Strukturuntersuchungen hauptsächlich an Siliziumschichten. Die Ergebnisse dieses Modellsystems lassen sich zum großen Teil auf das Verhalten von Gallium in Germanium übertragen. Dieser Vergleich zeigt, dass außer der kritischen Temperatur alle elektrischen Eigenschaften der Gallium-reichen Schichten vom Substratmaterial abhängen. Supraleitung in Gallium-dotiertem Germanium wurde bisher nur bei Temperaturen unterhalb von 1 K beobachtet. Deshalb lassen die Ergebnisse dieser Arbeit den Schluss zu, dass die kritische Temperatur ein geeigneter Parameter ist, um durch Dotierung hervorgerufene Supraleitung in Germanium von supraleitenden Ausscheidungen zu unterscheiden.

Abstract

In this work, a pioneering attempt to analyze in detail the influence of superconducting gallium-rich precipitates on the electrical transport properties of heavily-doped silicon and germanium layers is presented. An innovative, highly-promising path for the fabrication of superconducting layers in commercial silicon and germanium wafers by ion implantation and short term annealing is successfully demonstrated. Up to date, no reports on superconducting gallium-doped germanium unequivocally confirming the source of superconductivity – high doping or gallium precipitates – were available. Consequently, the results presented herein provide a valuable help on how to explain the superconducting state in gallium-doped germanium.

Ion implantation via a thin SiO_2 or Si_3N_4 cover layer was used to introduce a gallium concentration far above the equilibrium solid solubility limit into the silicon and germanium layers. To initiate the reconstruction of the damaged lattice and the redistribution of the implanted gallium, rapid thermal annealing was subsequently employed. A detailed analysis of the microstructure performed by means of transmission electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy, has revealed the presence of gallium-rich precipitates in the implanted layers. The redistribution of the gallium was investigated by Rutherford backscattering spectrometry and Auger electron spectroscopy. The obtained results were then discussed with respect to the literature. For the first time, the formation of 10 nm thin gallium-rich layers at the cover layer/semiconducting interface was observed. A new model describing the redistribution mechanism was proposed.

In addition to the investigations on heavily-doped semiconductors available in the literature, the fabricated gallium-rich interface layers were used to analyze the electrical properties of semiconductors with a high density of precipitates. It has been observed, that for gallium concentrations at the interface exceeding a critical value of 15 at.%, the layers could become superconducting at temperatures below 6 – 7 K. This critical temperature is comparable to formerly studied thin amorphous gallium films. Therefore, for the first time it is demonstrated, that gallium-rich precipitates lead a critical temperature comparable to that of amorphous gallium. With increasing annealing time superconductor insulator transition was observed. Such transitions are often studied as function of layer thickness. Following the data available in the literature, this phase transition is connected to the normal state sheet resistance.

As gallium-rich precipitates are hard to detect in germanium due to the small differences in mass and electronic structure, the structural investigations focus on the silicon layers. Most results of this model system can be transferred to the properties of gallium in germanium. This comparison shows that among all other electrical parameters only the critical temperature of the gallium-rich layers does not depend on the substrate material. Up to now, superconductivity in gallium-doped germanium was only observed at temperatures below 1 K. Based on the results presented in this thesis it can be concluded, that the critical temperature of the superconducting state in gallium-doped germanium is a suitable parameter to distinguish between a doping related superconducting state and superconductivity because of gallium clusters.

Inhaltsverzeichnis

I Publikationen	XI
II Symbolverzeichnis.....	XIII
III Abkürzungsverzeichnis	XIV
 Kapitel 1 Einleitung.....	 1
 Kapitel 2 Grundlegende Konzepte und Definitionen	 5
2.1. Metallische Leitfähigkeit in Halbleitern	5
2.2. Supraleitung – eine Einführung	8
2.3. Supraleitende Eigenschaften von Gallium	10
2.4. Theorie des Supraleiter – Isolator – Übergangs	11
 Kapitel 3 Experimentelle Methoden	 14
3.1. Präparation der Schichten	14
3.1.1. Ionenimplantation.....	14
3.1.2. Kurzzeitausheilung, Rekristallisation und elektrische Aktivierung	16
3.2. Strukturanalyse	20
3.2.1. Rutherford-Rückstreuung.....	20
3.2.2. Oberflächenanalyse von Festkörpern.....	22
3.2.3. Transmissions – Elektronenmikroskopie	26
3.3. Elektrische Charakterisierung dünner Schichten.....	27
3.3.1. Widerstands- und Hall-Messungen	27
3.3.2. Mikroskopische Interpretation der Transportmessungen im normalleitenden Zustand.....	32
 Kapitel 4 Gallium-implantiertes Silizium.....	 36
4.1. Struktur nach der Implantation	36
4.2. Mikrostruktur nach der Ausheilung.....	38
4.2.1. Kristallstruktur	38
4.2.2. Galliumverteilung.....	42
4.2.3. Mechanismus der Galliumverteilung bei niedrigen RTA-Temperaturen...	46

4.3. Elektrische Eigenschaften und Gallium – Aktivierung.....	52
4.4. Charakterisierung des supraleitenden Zustandes	56
4.4.1. Bestimmung der kritischen Parameter T_c , B_c und j_c	56
4.4.2. Einfluss ausgewählter Struktur- und Prozessparameter.....	62
4.4.3. Supraleiter – Isolator – Übergang	69
4.5. Diskussion der Ergebnisse.....	76
 Kapitel 5 Supraleitende Schichten in Germanium.....	 79
5.1. Oberfläche und Schichtstruktur nach der Implantation.....	79
5.2. Mikrostruktur nach der Ausheilung.....	81
5.2.1. Kristallisation und Fremdatomcluster	81
5.2.2. Galliumdiffusion und -verteilung	84
5.3. Elektrische Eigenschaften	88
5.3.1. Der normalleitende Zustand	88
5.3.2. Die supraleitende Phase.....	90
5.4. Diskussion und Vergleich mit Silizium.....	95
 Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick	 98
 IV Literaturverzeichnis.....	 101
 Danksagung	 XV

I Publikationen

Buchkapitel

J. Fiedler, V. Heera, *Superconducting Gallium implanted Germanium*, in: H. Schmidt, W. Skorupa, *“Subsecond thermal processing of Advanced Materials”*
(Heidelberg: Springer, *accepted for publication, to be published 2013*)

Referierte Artikel in Zeitschriften

R. Skrotzki, **J. Fiedler**, T. Herrmannsdörfer, V. Heera, M. Voelskow, A. Mücklich, B. Schmidt, W. Skorupa, G. Gobsch, M. Helm and J. Wosnitza
“On-chip superconductivity via gallium overdoping of silicon”
Applied Physics Letters 97 (2010), 192505

J. Fiedler, V. Heera, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, M. Voelskow, A. Mücklich, S. Oswald, B. Schmidt, W. Skorupa, G. Gobsch, J. Wosnitza and M. Helm
“Superconducting films fabricated by high fluence Ga implantation in Si”
Physical Review B 83 (2011), 214504

R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, V. Heera, **J. Fiedler**, A. Mücklich, M. Helm and J. Wosnitza
“The impact of heavy Ga doping on superconductivity in germanium”
Low Temperature Physics / Fizika Nizkikh Temperatur 37 (2011), 1098-1106

J. Fiedler, V. Heera, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, M. Voelskow, A. Mücklich, S. Facsko, H. Reuther, M. Perego, K.-H. Heinig, B. Schmidt, W. Skorupa, G. Gobsch and M. Helm
“Superconducting Ga-overdoped Ge layers capped with SiO₂: Structural and transport investigations”
Physical Review B 85 (2012), 134530

V. Heera, **J. Fiedler**, M. Voelskow, A. Mücklich, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer and W. Skorupa
“Superconductor-insulator transition controlled by annealing in Ga implanted Si”
Applied Physics Letters 100 (2012), 262602

T. Fischer, A. V. Pronin, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, **J. Fiedler**, V. Heera, M. Helm and E. Schachinger
“Optical study of superconducting Ga-rich layers in silicon”
Physical Review B 87 (2013), 014502 (Editors' Suggestion)

J. Fiedler, V. Heera, M. Voelskow, A. Mücklich, H. Reuther, W. Skorupa, G. Gobsch and M. Helm
“Superconducting layers by gallium implantation and short-term annealing in semiconductors”
Acta Physica Polonica A, submitted.

Patente

R. Skrotzki, **J. Fiedler**, V. Heera, T. Herrmannsdörfer, B. Schmidt and M. Helm

„Supraleitende Strukturen auf Schaltungen oder Schaltungselementen, Herstellung dieser Strukturen und deren Verwendung“

Amtl. Aktenzeichen 102010039911.6

II Symbolverzeichnis

Γ	Ionendosis
2Δ	Bindungsenergie der Cooper-Paare
Φ_0	Flussquant ($= h/2e$)
ϑ	Streuwinkel zwischen den einfallenden und gestreuten Ionen
κ_{GL}	Ginzburg-Landau-Parameter ($= \lambda_L/\xi_{GL}$)
λ_L	Londonsche-Eindringtiefe
μ_0	magnetische Feldkonstante
ξ_{GL}	Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge
π	Ludophsche Zahl / Kreiszahl
$\vec{\rho}, \vec{\sigma}$	elektrischer Widerstands-, Leitfähigkeitstensor
ρ, ρ_H	spezifischer Widerstand, Hallwiderstand
τ	typische Zerfallszeit eines Zustandes (Relaxationszeit)
χ	magnetische Suszeptibilität
ω_D	Debye-Frequenz
\vec{B}	magnetische Flussdichte
B_C	kritische magnetische Flussdichte des supraleitenden Zustandes $B < B_{C1}$ Meißner-Phase $B_{C1} < H < B_{C2}$ Shubnikov-Phase
D	Diffusionskoeffizient
\vec{E}	elektrische Feldstärke
\vec{F}	Kraft
\vec{H}	magnetische Feldstärke
H_C	kritische magnetische Feldstärke des supraleitenden Zustandes $H < H_{C1}$ Meißner-Phase $H_{C1} < H < H_{C2}$ Shubnikov-Phase
I	elektrische Stromstärke
$K_{M2}(\vartheta)$	kinematischer Faktor
M_1, M_2	Masse des Ionentyps 1 bzw. Ionentyps 2
N_{Ef}	Zustandsdichte am Fermi-Niveau
R_H	Hall-Koeffizient
R_P	Mittlere projizierte Ionenreichweite
ΔR_P	Mittlere projizierte Streuung der Ionenreichweite
$R_{Schicht}$	Schichtwiderstand
T	Temperatur
T_{KT}	Temperatur des Kosterlitz-Thouless-Phasenübergangs
T_C	Kritische Temperatur des supraleitenden Zustandes
V, V_H	elektrische Spannung, Hall-Spannung
V_{eff}	effektives Elektronen-Phononen-Kopplungspotential
W	Energie
Y	Zerstäubungsausbeute
a_B^*	Effektiver Bohr Radius

$c(x)$	Dotierkonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe x
c_{amorph}	Gleichgewichtslöslichkeit der Dotanden in der amorphen Phase
c_{krist}	Gleichgewichtslöslichkeit der Dotanden in der kristallinen Phase
d	Dicke der Schichten
e	Elementarladung
$f(\vec{r}, \vec{k}, t)$	Verteilungsfunktion der Elektronen im 6 – dimensionalen Phasenraum
h, \hbar	Planck'sches Wirkungsquantum, reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum ($= h/2\pi$)
\vec{j}	elektrische Stromdichte
j_C	kritische elektrische Stromdichte des supraleitenden Zustandes
\vec{k}	Wellenzahlvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
l	mittlere freie Weglänge der Ladungsträger
m, m^*	Ruhemasse Elektron, effektive Masse der Ladungsträger
$n(\vec{r}, t)$	Elektronendichte
n_S	supraleitende Ladungsträgerdichte
n_C	Kritische Dotierkonzentration für Metall-Isolator-Übergang
$p(\vec{r}, t)$	Löcherdichte
\vec{r}	Ort
s	Segregationskoeffizient
r_H	Hall-Faktor

III Abkürzungsverzeichnis

AES	Augerelektronen-Spektroskopie
AFM	Raster-Kraftmikroskopie (atomic force microscopy)
BCS - Theorie	von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelte mikroskopische Theorie zur Erklärung der Supraleitung
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
EDX	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (focused ion beam)
FLA	Blitzlampenausheilung (flash lamp annealing)
GILD	Gas-Immersion-Laserdotierung (gas immersion laser doping)
HPHT	Hochdruck-Hochtemperatur (high-pressure high-temperature)
MIT	Metall-Isolator-Übergang
RBS	Rutherford-Rückstreuung (Rutherford Back-Scattering)
RNG	spontane Keimbildung und Kornwachstum (random nucleation and growth)
RTA	Kurzzeitausheilung (rapid thermal annealing)
SEM	Raster-Elektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
ToF-SIMS	Flugzeit-SIMS (time of flight SIMS)
SPE	Festphasenepitaxie (solid phase epitaxy)
TEM /	Transmissions-Elektronenmikroskopie
EFTEM	Energiegefiltertes TEM
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Kapitel 1

Einleitung

Aufgrund der enormen Herausforderung bei der weiteren Skalierung und damit der Leistungssteigerung von Bauelementen in der Silizium-basierten Halbleitertechnologie werden neue Konzepte für zukünftige Informationstechnologien entwickelt. Dafür werden in der Spintronik zum Beispiel ferromagnetische Materialien benötigt [1, 2]. Eine andere Möglichkeit sind Quantencomputer auf Festkörperbasis, für die z.B. supraleitende Mikrostrukturen benötigt werden [3]. In beiden Fällen sind die klassischen Halbleitermaterialien Silizium und Germanium ungeeignet. Sie werden zum Beispiel nur in kristallinen Modifikationen supraleitend, die ausschließlich bei hohem Druck stabil sind [4]. Das Einführen neuer Materialien in die etablierten Prozesse der Halbleitertechnologie ist jedoch sehr aufwendig und schwierig. Deshalb werden große Anstrengungen unternommen, um die klassischen Halbleiter durch eine hohe Dotierung zu modifizieren und für die neuen Konzepte anwenden zu können. Ein entscheidender Fortschritt wurde 2006 erreicht, als Bustarret et al. bei Normaldruck Supraleitung in mit Bor-dotiertem Silizium fanden [5].

Bereits Ende der 1950er und in den frühen 1960er Jahren, kurz nach der Entwicklung der BCS-Theorie, wurde die Supraleitfähigkeit von Halbleitern und Semimetallen vorhergesagt [6, 7]. Cohen erkannte, dass die Dotierung in Halbleitern eine doppelte Funktion erfüllt [7]. Zum einen wird in hochdotierten Halbleitern das Fermi-Niveau in das Leitungsband bzw. Valenzband verschoben, wodurch eine hohe Ladungsträgerdichte zu Verfügung gestellt wird und zum anderen wird das Phononenspektrum beeinflusst, was die Kopplung zwischen den Ladungsträgern verbessern kann [7]. Auch die verstärkte Kopplung der Elektronen durch zusätzliche Phononen in Halbleitern mit mehreren Tälern in der elektronischen Bandstruktur sollte die Supraleitung fördern [7]. Die Untersuchung von halbleitenden Telluriden bestätigte die erwarteten Zusammenhänge [8, 9, 10]. Dennoch wurden die supraleitenden Eigenschaften von Halbleitern über 4 Jahrzehnte hinweg nur wenig untersucht. Erst im Jahre 2004, mit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit von Bor-dotiertem Diamant durch Ekimov et al., trat das Thema wieder stärker in den Fokus der Wissenschaft [11, 12, 13].

Mit Bor dotierter Diamant wurde zunächst durch das Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT) hergestellt. Eine Dotierkonzentration von mehreren at.% oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs (MIT) [14] ermöglichte kritische Temperaturen von 4 K. Aufgrund der besser kontrollierbaren Kristallstruktur und höheren Dotierkonzentration wurde später die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) zur Herstellung von Schichten mit Sprungtemperaturen von bis zu 7 K

genutzt [15, 16]. Bustarret et al. stellte mit Gas-Immersions-Laserdotierung (GILD) hoch Bordotierte Siliziumschichten her, die bei Normaldruck unterhalb von 0,6 K supraleitend wurden [5].

Es ist jedoch nicht gelungen, mit dieser Technik supraleitende Schichten im technologisch ebenfalls sehr interessanten Halbleiter Germanium herzustellen [17]. Es sollte weitere 3 Jahre dauern bis 2009 Supraleitung in Gallium-dotiertem Germanium nachgewiesen wurde [18, 19, 20]. Aufgrund der höheren Gleichgewichtslöslichkeit kann mittels Ionenimplantation und anschließender Kurzzeitausheilung in Gallium-dotiertem Germanium eine höhere Ladungsträgerkonzentration erreicht werden als mit Bordotierung [21, 22]. Bisher wurden Sprungtemperaturen zwischen 0,3 K und 1,4 K erreicht. Dieses Materialsystem ist von besonderem Interesse, da Ionenimplantation eine Standardtechnologie der Halbleiterindustrie ist und deshalb für mögliche Anwendungen bevorzugt wird. Es ist jedoch nicht gelungen, supraleitenden Diamant durch die Implantation von Bor herzustellen. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der während der Implantation entstandene Schaden in der Kristallstruktur nicht ausgeheilt werden kann [23, 24]. Es ist unklar, warum Supraleitung bisher nur in Löcher-leitendem Material beobachtet wurde.

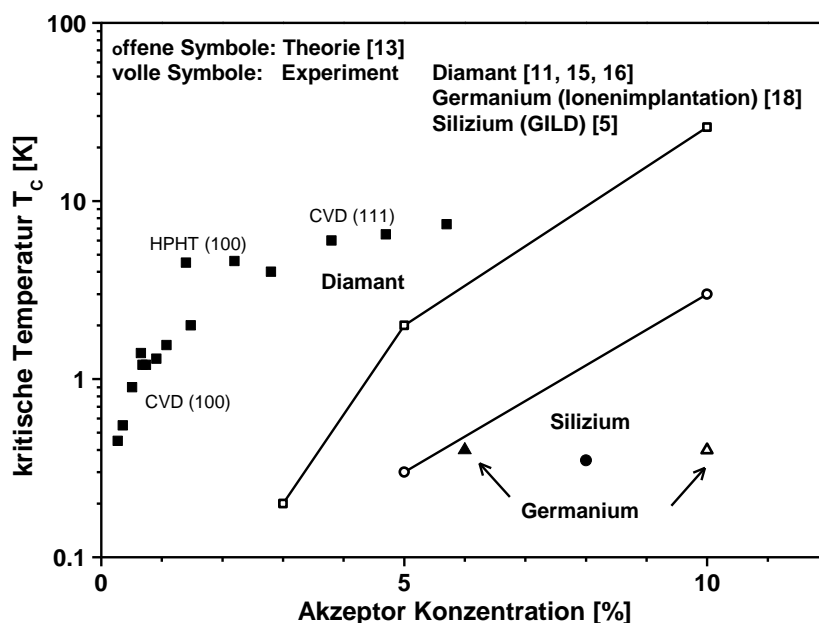


Abb. 1: Berechnete und experimentell beobachtete kritische Temperaturen in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration in den Gruppe-IV-Halbleitern Diamant, Silizium und Germanium. (Die Referenzen [] sind in der Grafik mit angegeben.)

Aufgrund der experimentellen Erfolge wurde auch der theoretische Hintergrund mit modernen Methoden erneut beleuchtet. Die Berechnungen betrachten den Einfluss der hohen Dotierung auf die elektronische Bandstruktur und das Phononenspektrum [12, 13, 25, 26]. Boeri et al. (Ref. [12, 13]) berechnete den Einfluss der Dotierung auf die Valenzbandstruktur, Phononendispersion und Elektron-Phonon-Kopplung der Gruppe-IV-Halbleiter Diamant, Silizium und Germanium ohne Veränderungen in der Kristallstruktur und den Phononenmoden zu berücksichtigen. Ab ei-

ner Dotierkonzentration von 0,03 bis 0,1 Akzeptoren pro Atom ist in allen untersuchten Halbleitern das Fermi-Niveau aus dem Gap in das Valenzband verschoben. Somit erhöht sich die Zustandsdichte am Fermi-Niveau mit der Dotierkonzentration. Abbildung 1 zeigt eine Zusammenfassung der berechneten und der experimentell bestimmten kritischen Temperaturen.

Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Gallium-Dotierung auf die Kristallstruktur und das Phononenspektrum von Germanium erfolgte durch S. Lebègue (Ref. [25]) und Dia Jun et al. (Ref. [26]). Während die Kristallstruktur aufgrund der ähnlichen Atomgröße von Gallium und Germanium kaum beeinflusst wird, verändert sich das Phononenspektrum deutlich. Neben der Verschiebung von Phononenmoden treten in der Nähe des Fermi-Niveaus auch neue Moden auf. Somit zeigen die Rechnungen, dass infolge der Dotierung zwei für die Supraleitung wesentliche Parameter, die Zustandsdichte am Fermi-Niveau und das Phononenspektrum, positiv beeinflusst werden.

Mit den theoretischen Betrachtungen können allerdings nur homogen dotierte, einkristalline Materialien untersucht werden. Die meisten der experimentell untersuchten supraleitenden Halbleiter erfüllt diese Voraussetzung jedoch nicht. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment in Abbildung 1. Um Supraleitung beobachten zu können, sind in beiden Fällen sehr hohe Dotierkonzentrationen notwendig. Um diese Konzentrationen erreichen zu können, werden Nichtgleichgewichtsprozesse, wie zum Beispiel Ionenimplantation und Kurzzeitausheilung, angewendet.

In den oben beschriebenen experimentellen Befunden wird die Supraleitung häufig im Rahmen hochdotierter Halbleiter diskutiert, obwohl die strukturellen Untersuchungen eine solche Schlussfolgerung nicht abschließend zulassen. Da die eingebrachten Dotierkonzentrationen über der Gleichgewichtslöslichkeit der Dotanden im Substrat liegen, stellt sich die Frage, ob die beobachteten Effekte durch die Dotierung, d.h. Einbau der Fremdatome in das Gitter des Halbleiters, oder Ausscheidungen im Material, insbesondere an Korngrenzen und Grenzflächen, hervorgerufen werden [27, 28]. Besonders bei den erst kürzlich entdeckten supraleitenden Gallium-dotierten Germaniumschichten besteht das Problem, dass sich beide Elemente aufgrund der ähnlichen atomaren Eigenschaften mit strukturellen Untersuchungsmethoden nur schwer unterscheiden lassen. Dadurch können mögliche Galliumausscheidungen kaum nachgewiesen und nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es bleibt die Frage, wie sich das elektrische Transportverhalten von hochdotiertem Germanium bei der Anwesenheit von Galliumausscheidungen ändert. Die Beantwortung dieser Fragestellung für ein bestimmtes Materialsystem lässt eventuell allgemeine Schlussfolgerungen zu.

Daraus ergibt sich unmittelbar die Zielstellung der vorliegenden Arbeit. Es soll der Einfluss supraleitender Ausscheidungen auf das elektrische Transportverhalten hochdotierter Schichten in Silizium und Germanium untersucht werden. Die Ergebnisse sollen dazu beitragen, Supraleitung infolge hoher Dotierung von den durch Ausscheidungen hervorgerufenen Effekten unterscheiden

zu können. Gallium-implantiertes Silizium bietet die Möglichkeit einer besseren Aufklärung der Mikrostruktur und deshalb werden zunächst die Eigenschaften dieses Modellsystems analysiert. Dafür wird erstmalig ein neuer Ansatz gewählt um gezielt Galliumausscheidungen zu erzeugen. Eine zentrale Frage der strukturellen Untersuchungen ist die Aufklärung des Mechanismus, der zur Umverteilung des Galliums und Ausbildung von supraleitenden Gallium-reichen Schichten führt sowie deren chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur. Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung der Schichten sowohl im normalleitenden als auch im supraleitenden Zustand und deren Verbindung zu den strukturellen Eigenschaften sollen herausgearbeitet werden. Dabei sind besonders die Veränderungen in der Verteilung und Struktur von Galliumausscheidungen in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessparametern und deren Auswirkungen auf die elektrischen Transporteigenschaften von Interesse. Anschließend werden die an Silizium gewonnen Erkenntnisse auf Gallium-reiche Schichten in Germanium übertragen. Auch hier soll erstmalig die Frage beantwortet werden, wie sich Galliumausscheidungen auf das elektrische Transportverhalten auswirken und inwiefern sich die Eigenschaften mit dem Substratmaterial ändern. In einem Vergleich beider Materialsysteme sollen Eigenschaften gefunden werden, die typisch für Supraleitung infolge von Galliumausscheidungen sind und Rückschlüsse auf den Ursprung der Supraleitfähigkeit von Gallium-dotiertem Germanium zulassen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der Einleitung werden im 2. Kapitel grundlegende Eigenschaften hochdotierter Halbleiter erklärt. Es wird sowohl auf die metallische Leitfähigkeit als auch auf den supraleitfähigen Zustand eingegangen. Im Anschluss werden die supraleitenden Eigenschaften von Gallium vorgestellt und es erfolgt eine theoretische Diskussion des Supraleiter-Isolator-Übergangs. Im 3. Kapitel wird die Probenpräparation mittels Ionenimplantation und Kurzzeitausheilung erläutert. Anschließend erfolgt eine kurze Darstellung der verwendeten Untersuchungsmethoden zur strukturellen und elektrischen Charakterisierung der Schichten. Eine detaillierte Analyse und Diskussion der Eigenschaften von Gallium-reichen Schichten in Silizium wird in Kapitel 4 dargestellt. Es werden die Auswirkungen der Variation einiger Herstellungsparmeter auf die normalleitenden und supraleitenden Eigenschaften diskutiert. Weiterhin werden umfangreiche Versuche zur Aufklärung des Mechanismus, der zur Umverteilung des Galliums führt, vorgestellt. Die Ergebnisse vergleichbarer Untersuchungen von Gallium-implantiertem Germanium werden im 5. Kapitel präsentiert. Dabei sind besonders die Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Vergleich mit Siliziumsubstraten von Interesse. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche weitere Experimente erfolgt in Kapitel 6.

Kapitel 2

Grundlegende Konzepte und Definitionen

2.1. Metallische Leitfähigkeit in Halbleitern

Phänomenologisch unterscheiden sich Metalle, Halbleiter und Isolatoren durch ihr elektrisches Transportverhalten. Während bei Metallen die Ladungsträgerkonzentration temperaturunabhängig ist, sinkt diese in Halbleitern kontinuierlich mit abnehmender Temperatur bis das Material isolierend wird. Dieser Unterschied kann mit Hilfe des Bändermodells verstanden werden [29, 30]. Da sich die Ladungsträger im periodischen Potential der Atomrümpfe des Kristallgitters bewegen, ist die Abhängigkeit der Energie W vom Wellenzahlvektor \vec{k} , d. h. die Dispersionsrelation, nicht mehr parabolisch. Es entsteht eine häufig komplexe Bandstruktur, welche die Verteilung von erlaubten Energiezuständen im Impulsraum beschreibt. Die Energiebänder entsprechen den $W(\vec{k})$ Kurven. In Abbildung 2 ist beispielhaft die Bandstruktur von Silizium dargestellt.

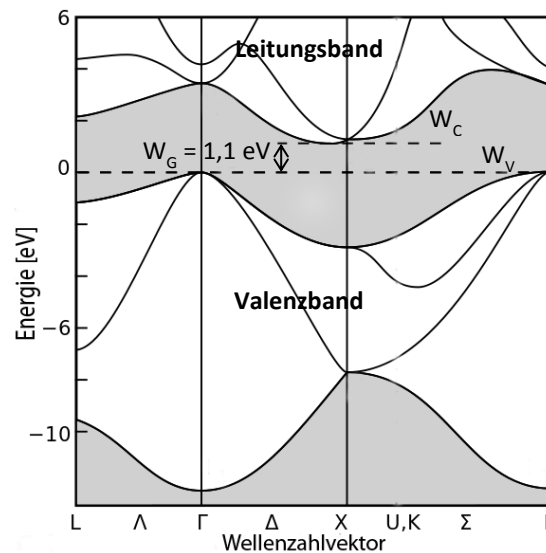


Abb. 2: Berechnete Bandstruktur von Silizium. Die Energiebereiche mit erlaubten Zuständen sind weiß und die nicht erlaubten Zustände grau hinterlegt (Ref. [31]).

Da weder vollständig mit Elektronen besetzte noch vollständig unbesetzte Bänder zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen können, ist neben der Bandstruktur die Verteilung der Elektronen von Bedeutung [29]. Die Grenze zwischen den mit Elektronen besetzten und den unbesetzten Zuständen wird als Fermi-Energie W_F bezeichnet. In Metallen liegt die Fermi-Energie innerhalb eines Bandes, so dass die besetzten Zustände direkt an die unbesetzten grenzen. Die Verteilung

lung der Elektronen in den Zuständen wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung bestimmt. Diese ist für $T = 0 \text{ K}$ eine Stufenfunktion, welche für $T > 0 \text{ K}$ verschmiert [29]. Dadurch liegen in Metallen auch bei tiefen Temperaturen freie Ladungsträger vor, die zum elektrischen Transport beitragen können. In Halbleitern und Isolatoren sind die höchsten besetzten Energiezustände im Valenzband bei W_V und die niedrigsten unbesetzten im Leitungsband bei W_C durch eine Energielücke (oder auch Bandlücke) $W_G = W_C - W_V$ mit verbotenen Zuständen getrennt (vgl. Abb. 2), wodurch das Material bei tiefen Temperaturen isolierend ist. Bei Silizium beträgt diese Bandlücke 1,12 eV und in Germanium 0,67 eV [29]. Bei direkten Halbleitern liegt das Maximum des Valenzbandes beim selben \vec{k} -Wert wie das Minimum des Leitungsbandes. In Silizium und Germanium ist das nicht der Fall und es handelt sich um indirekte Halbleiter (vgl. Abb. 2). Die Fermi-Energie liegt in der Mitte zwischen den beiden erlaubten Bändern. In Halbleitern kann die Bandlücke durch thermische oder optische Anregung von den Elektronen im Valenzband überwunden werden. Bei Isolatoren ist die Bandlücke deutlich größer und unter Normalbedingungen findet deshalb keine Anregung statt. Demzufolge gibt es bei der Definition von halbleitenden und isolierenden Materialien keine eindeutige Grenze.

Silizium	Gallium	Bor	Phosphor	Antimon
Akzeptorniveau ($W_A - W_V$)	65 meV	45 meV	-	-
Donatorniveau ($W_C - W_D$)	-	-	45 meV	39 meV
$n_C \text{ MIT}$	$18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Germanium				
Akzeptorniveau ($W_A - W_V$)	11 meV	11 meV	-	-
Donatorniveau ($W_C - W_D$)	-	-	12 meV	10 meV
$n_C \text{ MIT}$	$0,17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$		$0,25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$0,17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tabelle I: Energieniveaus und kritische Ladungsträgerkonzentration n_C für Metall-Isolator-Übergang (MIT) verschiedener Dotanden in Si und Ge [29, 32, 14, 33].

Wenn das Halbleitermaterial durch Fremdatome verunreinigt ist, können diese lokalisierte Elektronenzustände in der Bandlücke des Halbleiters erzeugen, welche die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern beeinflussen und als Dotierung bezeichnet wird. Wenn die Elektronenzustände W_D nahe der Leitungsbandkante liegen, werden die Dotanden als Donatoren bezeichnet. Liegen die Zustände W_A nahe der Valenzbandkante handelt es sich um Akzeptoren. Da die Aktivierungsenergie der Dotanden deutlich kleiner ist als die Bandlücke, sind diese bei Raumtemperatur ionisiert und der Halbleiter zeigt eine erhöhte Leitfähigkeit. Die hier diskutierten Gruppe-IV-Halbleiter werden häufig mit Bor, Gallium, Phosphor oder Antimon dotiert [29, 32, 14, 33]. Ein Überblick über die Lage der Energieniveaus in der Bandlücke wird in Tabelle I gegeben.

Zufällig verteilte Dotanden erzeugen diskrete Energieniveaus in der Bandlücke (vgl. Abb. 3a). Wird der Dotiergrad und damit die Dichte der Dotanden im Halbleiter erhöht, wechselwirken die Störstellen miteinander und die energetische Lage beginnt in einem kleinen Energieintervall

zu streuen. Häufig wird dann schon von einem Störband gesprochen. Dies ist aber irreführend, da die Wellenfunktionen in diesem Zustand noch lokalisiert sind und es sich nicht um ein Band im Sinne des Bändermodells handelt. Erst eine weitere Erhöhung der Dotierkonzentration führt zu einer Überlagerung der Wellenfunktionen und deren Delokalisierung. Dadurch entsteht in der Bandlücke ein zusätzliches spinentartetes Band, welches aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen in ein vollständig besetztes und ein unbesetztes Band aufspaltet (vgl. Abb. 3b). Durch eine weiter steigende Dotierkonzentration verschmieren die Bänder und überlappen ab einer bestimmten kritischen Dotierkonzentration n_C (vgl. Abb. 3c). Dieser Wechsel von getrennten zu überlappenden Bändern wird als Metall-Isolator-Übergang (MIT) bezeichnet, da ab dieser Dotierkonzentration keine Bandlücke zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen mehr auftritt. Der Halbleiter zeigt dann bei tiefen Temperaturen eine endliche Leitfähigkeit und die für Metalle typische konstante Ladungsträgerkonzentration [34]. Da die kritische Dotierkonzentration für den MIT unter anderem von der Aktivierungsenergie der Dotanden abhängt, sind in Tabelle I die Werte für einige Akzeptoren und Donatoren angegeben.

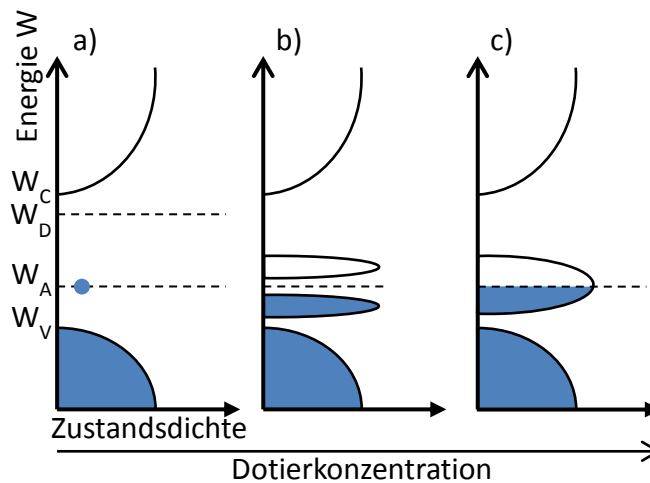


Abb. 3: Schematische Darstellung der Verbreiterung der Akzeptorniveaus bis zum Metall-Isolator-Übergang mit Erhöhen der Dotierkonzentration (nach Ref. [34]).

Für die theoretische Betrachtung des Metall-Isolator-Übergangs existieren verschiedene Modelle [14]. Eines der ersten beruht auf einer von N. F. Mott vorgeschlagenen Vereinfachung, bei der die Atome der Einheitszelle als Wasserstoffatome mit dem effektiven Bohr Radius a_B^* betrachtet werden [35, 4]. Vereinfacht dargestellt erfolgt der MIT in diesem Modell sobald die Grundzustandswellenfunktionen benachbarter Dotieratome deutlich überlappen. Demzufolge gibt es eine kritische Dotierkonzentration n_C bei dem der mittlere Abstand $n_C^{-1/3}$ zwischen den Dotieratomen hinreichend klein geworden ist und der Übergang stattfindet [36]:

$$n_C^{1/3} a_B^* \cong 0,2 \dots 0,25 \quad (2.1)$$

2.2. Supraleitung – eine Einführung

Mit der Verflüssigung von Helium im Jahre 1908 ist es gelungen, einen neuen Temperaturbereich experimentell zugänglich zu machen [37]. Der Siedepunkt von Helium liegt unter Normaldruck bei 4,2 K und es konnte untersucht werden, wie sich der elektrische Widerstand mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt verhält. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde bereits 1911 das Verschwinden des elektrischen Widerstandes von Quecksilber unterhalb einer kritischen Temperatur T_C beobachtet [38]. Aufgrund dieser Eigenschaft wurde der neue Zustand kondensierter Materie als Supraleitung bezeichnet.

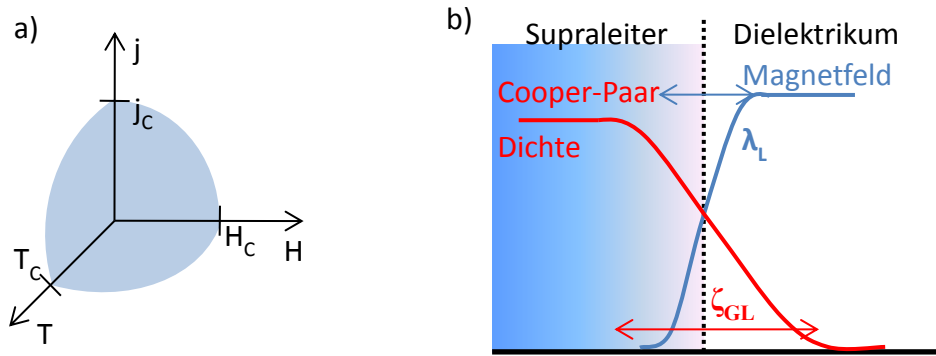


Abb. 4: a) Das skizzierte Phasendiagramm zeigt die Abhängigkeit der drei kritischen Größen T_C , H_C und j_C . Die supraleitende Phase existiert innerhalb der "kritischen" Fläche. b) Schematische Darstellung der Supraleiter-Normalleiter-Grenzfläche. Die Eindringtiefe des externen Magnetfeldes λ_L und die Breite des Abfalls der Cooper-Paar-Dichte ζ_{GL} sind mit angedeutet.

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften supraleitender Materialien führte einige Jahre später zur Entdeckung einer weiteren grundlegenden Eigenschaft von Supraleitern. Meißner und Ochsenfeld wiesen nach, dass der supraleitende Zustand diamagnetisch ist [39]. Im idealen Fall ist die magnetische Suszeptibilität χ gleich -1 und ein extern angelegtes Magnetfeld wird vollständig aus dem supraleitenden Volumen verdrängt („Meißner-Ochsenfeld-Effekt“). Eine erste phänomenologische Beschreibung dieses Effekts erfolgte von F. und H. London mit der nach ihnen benannten Theorie [40]. Sie konnten zeigen, dass ein externes Magnetfeld in die Oberfläche eines supraleitenden Volumens eindringen kann und im Inneren exponentiell abklingt. Daraus folgt die Definition einer charakteristischen Länge des supraleitenden Zustandes. Die Londonsche-Eindringtiefe λ_L gibt an, in welcher Tiefe die magnetische Flussdichte auf rund 37% des Ausgangswertes abgeklungen ist. Ähnlich der kritischen Temperatur wird die Supraleitung unterdrückt, sobald ein kritisches Magnetfeld H_C überschritten wird. Während bei Typ-I Supraleitern dieser Übergang in den normalleitenden Zustand abrupt erfolgt, existiert bei Typ-II supraleitenden Materialien noch ein anderer Zustand. Oberhalb des kritischen Feldes H_{C1} dringt das Magnetfeld in das supraleitende Volumen ein und χ ändert sich kontinuierlich von -1 auf 0. Dabei wird

das Magnetfeld in Flussschläuchen (Vortizes) gebündelt („Shubnikov-Phase“), wobei jeder dieser Flussschläuche genau ein elementares Flussquant $\phi_0 = 2,07 \times 10^{-15} \text{Wb}$ trägt. Erst oberhalb des kritischen Feldes H_{C2} , welches oft wesentlich größer ist als H_{C1} , wird die Supraleitung zerstört. Im Zusammenhang mit dem kritischen Magnetfeld steht die dritte kritische Größe. Der für die Widerstandsmessung angelegte Strom erzeugt im Supraleiter ein Magnetfeld. Wird die kritische Stromdichte j_C überschritten, sind die vom Strom erzeugten Magnetfelder zu groß und es kommt zum Übergang in den normalleitenden Zustand. Da alle drei kritischen Größen voneinander abhängen, kann das in Abbildung 4a skizzierte Phasendiagramm entwickelt werden.

Erst in den 1950er Jahren wurde von Bardeen, Cooper und Schrieffer eine mikroskopische Theorie (BCS-Theorie) entwickelt, welche sowohl die magnetischen als auch andere Eigenschaften von Supraleitern hinreichend gut erklären kann [41, 42]. Grundlage ihres Modells bildet ein anziehendes Potential zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin. Je zwei fermionische Elektronen formen auf Grundlage dieses Potentials ein bosonisches Paar (Cooper-Paar) mit der Bindungsenergie 2Δ , was im Einteilchenspektrum am Fermi-Niveau zu einer entsprechenden Lücke in der Zustandsdichte führt. Bardeen erkannte, dass die Bindung zwischen den Elektronen zum Beispiel über die schwache Elektron-Phonon-Kopplung erfolgen kann. Mit dieser Annahme wurde das BCS-Modell der durch Phononen vermittelten Supraleitung erarbeitet. In diesem Modell ergibt sich die kritische Temperatur wie folgt [42, 43]:

$$T_C = 1,13 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N_{Ef}V_{eff}}\right) \quad (2.2)$$

T_C ist somit über das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum (\hbar), die Boltzmann-Konstante (k_B) und die Debye-Frequenz (ω_D) mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau (N_{Ef}) sowie dem Elektronen-Phononen-Kopplungspotential (V_{eff}) verknüpft. Da die Debye-Frequenz umgekehrt proportional zur Wurzel der Masse der Gitterbausteine ist, ergibt sich aus dieser Gleichung unmittelbar die Änderung der kritischen Temperatur mit den Isotopen einer Atomsorte. Die Gleichung (2.2) veranschaulicht, dass für das Auftreten von Supraleitung in Halbleitern sowohl eine hohe Ladungsträgerdichte als auch das Phononenspektrum und die Elektron-Phonon Kopplung entscheidend sind.

Die phänomenologische Beschreibung des supraleitenden Zustandes als Materiewelle mit definierter Phase führte Ginzburg und Landau 1950 zu einer thermodynamischen Theorie [44]. Im Gegensatz zur mikroskopischen BCS-Theorie behandeln Ginzburg und Landau das Auftreten der Supraleitfähigkeit als makroskopischen Phasenübergang 2. Ordnung. Thermodynamische Potentiale (Freie Energie) werden in dieser Theorie durch einen komplexen Ordnungsparameter ausgedrückt. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Theorie sei an dieser Stelle auf einschlägige Lehrbücher, z. B. [43, 45], und darin enthaltene Quellen verwiesen. Die Betrachtung der Freien Energie an der Oberfläche eines supraleitenden Volumens führt auf die zweite charakteristische

Länge eines Supraleiters. Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} beschreibt die kleinste Längenskala, auf der sich die Cooper-Paardichte im Supraleiter ändern kann, d.h. wie schnell diese zum Rand des Supraleiters hin abfällt (siehe Abb. 4b). Dabei kann der temperaturunabhängige Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa_{GL} = \lambda_L/\xi_{GL}$ eingeführt werden. Wenn das Verhältnis der beiden charakteristischen Längen kleiner ist als $1/\sqrt{2}$, ist die Oberflächenenergie des Supraleiters positiv und es ist ein Typ-I-Supraleiter. Wird $\kappa_{GL} > 1/\sqrt{2}$, ist die Oberflächenenergie negativ und es wird energetisch günstiger, wenn sich ein anderer Zustand ausbildet. Es handelt sich dann um einen Typ-II-Supraleiter.

Aus den Eigenschaften des supraleitenden Zustandes ergeben sich zwei Wege für dessen experimentelle Untersuchung. Zum einen kann der elektrische Widerstand gemessen werden und zum anderen die magnetische Suszeptibilität. Allerdings können die Ergebnisse für T_C und H_C durch den Messstrom bei elektrischen Messungen verfälscht werden. Ein diamagnetisches Signal kann aber auch durch Supraleitung an einer Oberflächenschicht hervorgerufen werden, ohne dass das Volumen supraleitend ist. Im allgemeinen Fall wird deshalb die Kombination aus elektrischen und magnetischen Eigenschaften betrachtet. Dabei muss berücksichtigt werden, dass nicht immer beide Wege zur Verfügung stehen. Sollen zum Beispiel supraleitende Einschlüsse in einer dielektrischen Matrix untersucht werden, so bleibt dafür nur das magnetische Signal. Bei dünnen Schichten wiederum kann die Londonsche Eindringtiefe größer sein als die Schichtdicke, wodurch kein magnetisches Signal gemessen wird.

2.3. Supraleitende Eigenschaften von Gallium

Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten supraleitenden Eigenschaften müssen im Kontext der Supraleitfähigkeit von Gallium betrachtet werden. Als direktes Nachbarlement im Periodensystem der Elemente eignet sich Gallium gut für die Dotierung von Germanium, die Interpretation der supraleitenden Eigenschaften wird aber dadurch erschwert, dass Gallium selbst ein supraleitendes Element ist. Die kritische Temperatur von Gallium variiert in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und Korngröße zwischen 1 K und 12 K [46]. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse sind vor allem die Eigenschaften der amorphen Phase von Bedeutung. Aus diesem Grund werden hier vorwiegend die Untersuchungen an amorphem Gallium zusammengefasst.

Nur 1 bis 2 nm dicke amorphe Galliumfilme zeigen eine kritische Temperatur von 5,4 K bis 8 K. Diese skaliert mit dem Schichtwiderstand der dünnen Filme, wobei die Supraleitung bei einem Schichtwiderstand von mehr als 6 k Ω /sq. verschwindet [47]. Die zur Erfüllung dieses Kriteriums notwendige Schichtdicke des Galliums hängt wiederum vom Substratmaterial ab [48]. Auch die Anwesenheit anderer Elemente wie Sauerstoff kann die Sprungtemperatur der Schicht verändern [49]. Nachdem Gallium in poröse Gläser mit Porengrößen zwischen 4 nm und 7 nm

eingebraucht wurde, liegt die Sprungtemperatur mit 6 K bis 7 K im Bereich der amorphen Phase [50, 51]. Kristalline Ga_{84} -Cluster, die an organische Liganden gebunden sind, zeigen unterhalb von 7 K Supraleitfähigkeit mit kritischen Magnetfeldern B_{C2} von bis zu 13,6 T [52].

Somit liegt für amorphes Gallium die Sprungtemperatur nahezu unabhängig von der Ausscheidungsgröße und Filmdicke sowie der chemischen Umgebung im Bereich von 6 K bis 8 K. Die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom normalleitenden Widerstand bei dünnen Schichten ist bisher noch nicht abschließend verstanden. Ähnliche Effekte wurden auch im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen beobachtet und werden im nächsten Abschnitt näher diskutiert. Tabelle II gibt einen Überblick über die für die vorliegende Arbeit relevanten Untersuchungen.

Struktur	kritische Temperatur T_C
α -Ga (kristallin)	1,1 K [53]
β -Ga (kristallin)	6,1 K [54]
amorphes Ga	8,5 K [53]
1 – 2 nm dicke, amorphe Filme	5,4-8 K [47]
4 – 7 nm große Ga-Einschlüsse in Glas	6 – 7 K [50, 51]
kristalline Ga_{84} -Cluster	7 K [52]

Tabelle II: Übersicht der kritischen Temperatur von Gallium in verschiedenen kristallinen Phasen und Strukturen.

2.4. Theorie des Supraleiter – Isolator – Übergangs

Experimentelle Beobachtungen haben gezeigt, dass sich das elektrische Transportverhalten in dünnen und ungeordneten bzw. granularen Schichten aufgrund der Zweidimensionalität oder von Blockadeeffekten, wie der Coulomb-Blockade, wesentlich vom Volumenmaterial unterscheiden kann. Zum einen können die kritischen Parameter in dünnen Filmen größer sein als im Volumenmaterial [55, 56] und zum anderen können externe Magnetfelder oder die Zusammensetzung bzw. Struktur dünner Filme (Korngröße, Filmdicke) einen Metall-Isolator- oder einen Supraleiter-Isolator-Übergang hervorrufen. Derartige Übergänge treten zum Beispiel in Metallfilmen [47, 57, 58, 59, 60, 61], Metall-Isolator-Kompositen [55, 62, 63] und Hochtemperatur-Supraleitern auf [56, 64]. In einigen Fällen konnten diese Übergänge als Quantenphasenübergänge identifiziert werden [65, 66, 67]. Während thermische Phasenübergänge bei einer kritischen Temperatur stattfinden, erfolgen Quantenphasenübergänge bei $T = 0$, wenn der Hamilton-Operator des Systems in Abhängigkeit eines Kontrollparameters (z. B. Magnetfeld, Unordnung etc.) unterschiedliche Grundzustände hat. Falls Quantenfluktuationen gegenüber thermischen

Fluktuationen dominieren, können Quantenphasenübergänge auch bei endlichen Temperaturen beobachtet werden (siehe Abb. 5). Offensichtlich haben die oben beschriebenen Systeme neben dem supraleitenden auch einen isolierenden Grundzustand. Ein anderes Beispiel ist der Metall-Isolator-Übergang in hochdotierten Halbleitern [68, 69]. Wird eine kritische Dotierkonzentration überschritten, ist der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen konstant und zeigt nicht mehr den für Halbleiter typischen exponentiellen Anstieg.

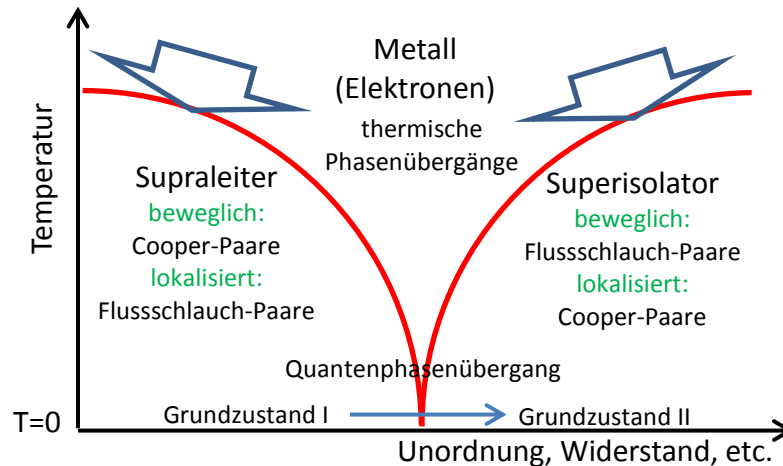


Abb. 5: Schematische Darstellung des Supraleiter-Superisolator Quantenphasenübergangs. Im Gegensatz zu thermisch aktivierten Phasenübergängen bei $T > 0$ (z. B. Metall-Supraleiter) treten Quantenphasenübergänge bei $T = 0$ auf.

Für den Supraleiter-Isolator-Übergang gibt es unterschiedliche mikroskopische Modelle [65, 66]. Im Allgemeinen unterscheiden sich ein Metall und ein Isolator durch die Ausdehnung der Wellenfunktionen der Ladungsträger. Wenn die Wellenfunktion im Grundzustand lokalisiert ist, handelt es sich um einen Isolator und bei einer delokalisierten Wellenfunktion um ein Metall. Bei einem supraleitenden Grundzustand handelt es sich um ein Bose-Einstein-Kondensat aus Cooper-Paaren [43]. Lange wurde davon ausgegangen, dass beim Zusammenbruch der makroskopischen Supraleitung die Cooper-Paare aufgebrochen werden und es demzufolge z. B. in Abhängigkeit von der Unordnung zu einem Übergang vom Supraleiter zum Metall bzw. Isolator kommt. Dies entspricht dem so genannten Fermionischen-Szenario, da die Cooper-Paare bosonisch sind und wieder zu Fermionen werden, wodurch es zum Verlust der Supraleitung kommt. Für $T = 0$ K entspricht dies dem Übergang von einem Grundzustand in einen anderen und somit einem Quantenphasenübergang. Am Beispiel von dünnen, granularen, supraleitenden Schichten kann man sich auch ein Bosonisches-Szenario des Supraleiter-Isolator-Übergangs vorstellen. Aufgrund der Unordnung existieren supraleitende Bereiche in einer normalleitenden Matrix. Der Grad der Unordnung bestimmt, ob diese Bereiche zu einem makroskopischen Kondensat koppeln oder nicht. Wenn es nicht zur Kopplung kommt, sind die Cooper-Paare in den immer noch supraleitenden Inseln „lokalisiert“ und die Schicht wird makroskopisch zum Isolator, obwohl der bosonische Charakter der Ladungsträger erhalten bleibt.

Die mikroskopische Beschreibung des Bosonischen-Szenarios basiert auf einer speziellen Eigenschaft zweidimensionaler supraleitender Systeme. In der supraleitenden Phase kann es auch ohne extern angelegtes Magnetfeld zur spontanen Bildung von magnetischen Flussschläuchen kommen, wobei beide Magnetfeldorientierungen in etwa gleicher Häufigkeit auftreten. Die Flussschlauchpaare löschen sich durch Kollisionen gegenseitig aus und dadurch stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der spontanen Bildung und Auslöschung ein. Bei $T_{KT} < T_C$ kommt es zum Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang und jeweils zwei Flussschläuche mit entgegengesetzt orientiertem Feld paaren sich (Flussschlauch-Antiflussschlauch-Paar) [43, 65, 66, 70, 71]. Da es sich um Paare handelt, haben die Flussschläuche bosonischen Charakter und in einem Temperaturintervall $T_{KT} < T < T_C$ koexistieren freie Flussschläuche mit den Cooper-Paaren. Wenn aufgrund von Defekten schwache Unordnung vorhanden ist, wird das System aus Flussschläuchen lokalisiert, das System aus Cooper-Paaren aber nicht beeinflusst. Durch das zusätzliche Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden mehr Flussschläuche in Magnetfeldrichtung orientiert. Ab einer definierten Feldstärke werden die Antiflussschläuche vollständig unterdrückt und es bildet sich ein regelmäßiges Flussschlauchgitter aus. Solange der Abstand der Defekte größer ist als der Abstand der Flussschläuche, wird dieses Gitter im Ganzen festgehalten. Durch das weitere Erhöhen der Defektdichte oder der magnetischen Feldstärke wird das Flussschlauchgitter aufgebrochen und es bildet sich ein Flussschlauchglas (Vortex-Glas), welches schmilzt. Das Schmelzen ist dabei so zu verstehen, dass die Flussschläuche frei beweglich sind. Somit wirken Unordnung und Magnetfelder sehr unterschiedlich auf die beiden bosonischen Systeme. Die Bewegung der Cooper-Paare wird unterdrückt und die Flussschläuche werden gleichzeitig beweglich. Auf der einen Seite des Quantenphasenübergangs befindet sich somit Supraleitung durch delokalisierte Cooper-Paare und lokalisierte Flussschläuche (Grundzustand I), auf der anderen Seite jedoch lokalisierte Cooper-Paare und ein Kondensat aus frei beweglichen Flussschlauch-Paaren (Grundzustand II). Da die Flussschläuche keine elektrische Ladung tragen, ist diese Phase elektrisch isolierend. Das entsprechende Phasendiagramm ist in Abbildung 5 skizziert.

Sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass der elektrische Widerstand in der isolierenden Phase doppelt-exponentiell von der Temperatur abhängt und unterhalb der Übergangstemperatur praktisch unendlich wird [72]. Aus diesem Grund wird der Zustand als superisolierend bezeichnet. Ob sich unterhalb von T_C ein supraleitender oder superisolierender Quantenzustand einstellt, scheint vom normalleitenden Schichtwiderstand oberhalb T_C abzuhängen. Ist der Schichtwiderstand kleiner als der kritische Widerstand, wird die Schicht unterhalb T_C supraleitend oder andernfalls isolierend. Theoretische Modelle und einige experimentelle Untersuchungen deuten auf einen kritischen Widerstand in der Nähe des Widerstandsquantums für Ladungsträgerpaare $R_Q = h/(4e^2) = 6,45 \text{ k}\Omega$ hin [62, 64, 65]. Andererseits wurden auch Werte von 6 bis 25 $\text{k}\Omega$ publiziert. Über die Universalität des kritischen Widerstandes wird noch diskutiert [73, 74, 75].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1. Präparation der Schichten

3.1.1. Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist in der Mikroelektronikindustrie eine Schlüsseltechnologie zur gezielten Dotierung definierter Bereiche und damit für die Herstellung von Hochleistungsbauelementen [76, 77]. Im Gegensatz zu anderen Dotierverfahren wie Epitaxie oder Diffusion ist die Ionenimplantation unabhängig von der Gleichgewichtslöslichkeit der Dotanden im Substrat. Mit typischen Ionenenergien von einigen keV bis mehreren MeV können Dotierprofile gut kontrollier- und reproduzierbar hergestellt werden. Das Dotierprofil $c(x)$ in Tiefen von einigen nm bis μm folgt in erster Näherung einer Gaußverteilung:

$$c(x) = \frac{\Gamma}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2 (\Delta R_p)^2} \right], \quad (3.1)$$

wobei Γ die Ionendosis und x die Tiefe darstellt. Das Maximum des Profils liegt bei der mittleren projizierten Ionenreichweite R_p und wächst in dieser einfachen Annahme linear mit der Dosis. Die Breite wird durch die projizierte Streuung ΔR_p bestimmt. Die Parameter R_p und ΔR_p werden vom Ionentyp, der Implantationsenergie und dem Substratmaterial beeinflusst [78]. Beide Parameter können mit dem Programmcode SRIM („Stopping and Range of Ions in Solids“), der auf einer Monte-Carlo-Simulation basiert, ermittelt werden [79]. Entsprechende Simulationen ergeben ein Profil mit der Breite $2\Delta R_p = 47,4 \text{ nm}$ und dem Maximum in $R_p = 46,6 \text{ nm}$ Tiefe, wenn $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium mit einer Energie von 100 keV in Germanium implantiert wird. Diese Energie scheint somit gut geeignet, um eine hochdotierte Schicht unter der Germaniumoberfläche zu erzeugen. Ein ähnliches Profil wird für die Implantation von Gallium in Silizium bei einer Energie von 80 keV erreicht.

In einem einfachen Modell ist die maximal erreichbare Dotierkonzentration im Material indirekt proportional zur Zerstäubungsausbeute Y , welche angibt, wie viele Atome pro auftreffendem Ion an der Oberfläche abgetragen werden [80]. Dies resultiert aus der Annahme, dass im Gleichgewicht für jedes implantierte Atom ein vorher eingebrachtes wieder herausgestreut wird.

Untersuchungen ergeben für die Implantation von Gallium mit den oben genannten Energien eine Zerstäubungsausbeute von $Y = 6,5$ in Germanium [81, 82] und $Y = 2$ in Silizium [83]. Dies entspricht einer maximal erreichbaren Konzentration von 15 at.% in Germanium bzw. 50 at.% in Silizium.

Die Implantation von hohen Ionendosen zerstört die Kristallstruktur des Substratmaterials. Zunächst entstehen lokale Punktdefekte, welche bei erhöhter Dosis zu Defektkomplexen agglomerieren und schließlich zu amorphen Schichten führen können. Abhängig von der Ionenenergie ist eine Amorphisierung von Germanium- oder Siliziumsubstraten ab einer Galliumdosis von $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ zu erwarten [84, 85, 86]. Im Gegensatz zu Silizium, wo die Oberfläche nach der Implantation von hohen Ionendosen glatt ist, kommt es in Germanium zu einer starken Schädigung [87, 88, 89, 90, 91, 92]. Bis in Tiefen von $2R_p$ treten poröse Strukturen mit Löchern von 10 nm Durchmesser auf. Dies hängt mit der hohen Mobilität der während der Implantation erzeugten Punktdefekte in Germanium zusammen. Diese agglomerieren und formen erst Vakanzen und dann Löcher. Aufgrund der großen Oberfläche fördern solche Strukturen die Ausdiffusion der Dotanden während der Ausheilung sowie die Adsorption von Molekülen aus der Atmosphäre. Um die Oberfläche während der Implantation und anschließenden Ausheilung zu schützen, werden üblicherweise mehrere 10 nm dicke SiO_2 -Schichten aufgebracht [76, 21, 93]. Gleichzeitig reduziert das SiO_2 die Zerstäubungsausbeute auf $Y = 2,8$, wodurch die implantierbare Galliumkonzentration in Germanium auf 30 at.% steigt. Die Ausdiffusion während der Ausheilung wird ebenfalls verringert.

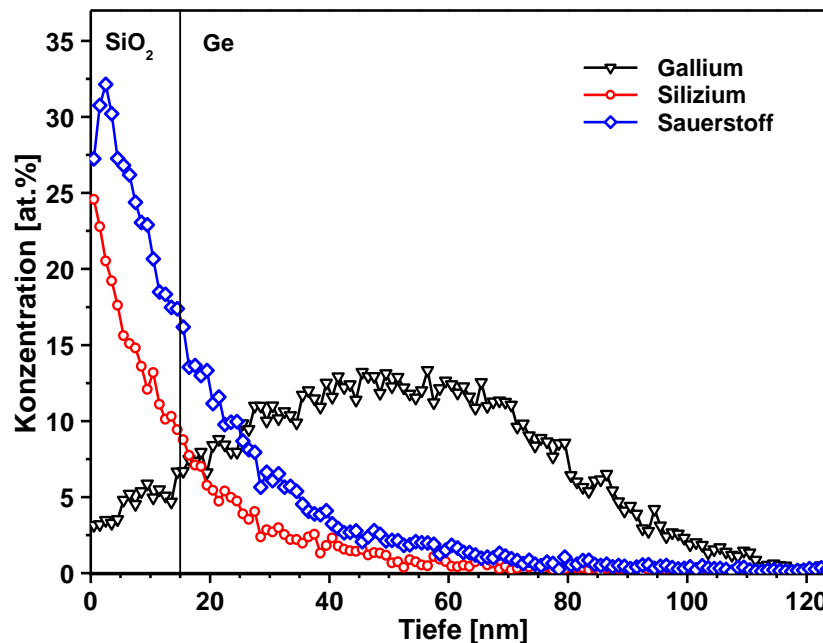


Abb. 6: TRIDYN Simulation der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium in Germanium mit 30 nm SiO_2 -Schutzschicht. Durch die Implantation werden rund 14 nm des SiO_2 abgetragen und sowohl Sauerstoff als auch Silizium in das Substrat gemischt.

Ein Problem bei der Verwendung solcher Deckschichten ist das Ionenstrahlmischen an der Grenzfläche [94]. Während der Implantation treffen die Ionen zunächst auf die Deckschicht und werden an deren Atomen gestreut. Im vorliegenden Fall einer SiO_2 -Deckschicht ist die dabei deponierte Energie ausreichend, um jedes Atom an der SiO_2/Ge - oder SiO_2/Si -Grenzfläche mehr als 100-mal zu verlagern. Dadurch werden Sauerstoff und Silizium aus der Deckschicht in das darunter liegende Substrat gemischt. Derartige Effekte sowie das Abdünnen von Deckschichten durch Zerstäuben können bei Simulationen mit dem Programmcode TRIDYN berücksichtigt werden [95]. Das Ergebnis einer Simulation der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium mit 100 keV in Germanium ist in Abbildung 6 dargestellt. Neben der Galliumkonzentration von 13 at.% im Maximum des Profils in einer Tiefe von ca. 50 nm zeigt die Simulation auch, dass die Konzentrationen von Sauerstoff, Silizium und Gallium nahe der SiO_2/Ge -Grenzfläche infolge des Ionenstrahlmischens vergleichbar sind. Für eine geringere Galliumdosis von $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ bleibt der Effekt ebenfalls signifikant, wobei die maximale Galliumkonzentration auf 8 at.% sinkt.

Auf Grundlage dieser Vorbetrachtungen wurden die Parameter für die Ionenimplantation festgelegt. Als Substrat werden (100) orientierte, schwach n-dotierte Germanium- und Silizium-Wafer von UMICORE verwendet. Vor der Implantation wird eine 30 nm dicke SiO_2 -Schicht abgeschieden. Supraleitung in Gallium-dotiertem Germanium wurde ab einer Implantationsdosis von $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ beobachtet [18, 19]. Deshalb werden im Folgenden Galliumdosen von $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ und $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ verwendet, wodurch sowohl im Germanium als auch im Silizium eine rund 90 nm dicke amorphe Schicht entsteht. Um die Ausheilung der Gitterschäden und Diffusion der Dotanden während der Implantation zu verhindern, wird der Implantationsstrom auf $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ begrenzt und so eine Temperatur von 100°C nicht überschritten [96]. Für die folgende thermische Ausheilung werden die Wafer in $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Proben gesägt. Die später diskutierten Untersuchungen wurden typischerweise an diesen quadratischen Proben durchgeführt.

3.1.2. Kurzzeitausheilung, Rekristallisation und elektrische Aktivierung

Da die Schichten nach der Implantation amorph sind, ist das Gallium nicht auf Gitterplätzen angeordnet und elektrisch inaktiv. Nach den in der Einleitung dargestellten theoretischen Überlegungen ist aber eine hohe Ladungsträgerkonzentration, also ein hoher Dotierungsgrad, eine Grundvoraussetzung für Supraleitfähigkeit. Dafür muss die Kristallstruktur durch thermische Prozessschritte wieder hergestellt und möglichst viele Dotieratome müssen im Gitter eingebaut werden. Die maximal erreichbare Dotierkonzentration ist aber durch die Löslichkeit der Dotanden im Halbleiter begrenzt. In Germanium liegt die Löslichkeit von Gallium im thermodynamischen Gleichgewicht bei $\sim 1 \text{ at.}\%$ und in Silizium bei $\sim 0,1 \text{ at.}\%$ [21, 97]. Um diese Grenze der elektrisch aktivierbaren Dotierkonzentration zu überwinden, werden spezielle Kurzzeitausheilverfahren verwendet. Aufgrund der kurzen Zeiten wird die Diffusion unterdrückt und damit die

Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ausscheidungen vermindert. Zwei mögliche Verfahren – RTA und FLA – werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Aufgrund der geringen Heizraten und langen Zeiten ist die konventionelle Ausheilung im Ofen ungeeignet. In der Halbleitertechnologie werden zunehmend kürzere Zeiten von 60 Sekunden und weniger verwendet [93, 98]. Bei den dafür entwickelten Anlagen zur Kurzzausheilung (rapid thermal annealing – RTA) erfolgt der Energieeintrag häufig durch die Bestrahlung der Proben mit Wolfram-Halogenlampen. Da die Strahlung vom auszuheilenden Wafer absorbiert wird, heizt sich dieser auf. Somit ist das Absorptionsverhalten der Schichten und das von den Lampen emittierte Spektrum von entscheidender Bedeutung [76]. Mit dieser Technik können Heizraten von mehreren 100 K/s erreicht werden. Die Messung der Temperatur erfolgt dabei meist mit Pyrometern auf der Probenrückseite. Eine Weiterentwicklung der RTA Technik ist die Blitzlampenausheilung (flash lamp annealing – FLA). Dabei werden die Proben einem wenige Millisekunden kurzen hochenergetischen Lichtblitz ausgesetzt [99]. Aufgrund der kurzen Zeit von nur 3 ms wird lediglich die Probenoberfläche erhitzt und der Rest des Substrates fungiert als sehr effektive Wärmesenke, wodurch Abkühlraten von 10^5 K/s erreicht werden. Allerdings heizt ein 20 ms langer Blitz den Wafer bereits homogen über die gesamte Dicke. Aufgrund der großen Oberfläche des Wafers werden aber dennoch sehr hohe Abkühlraten erzielt. Die Herstellung von flachen pn-Übergängen in Silizium und Germanium ist mit FLA sehr effektiv möglich [100, 101]. Ein Nachteil dieser Technik ist die schwer zu realisierende Temperaturmessung [102]. Aus diesem Grund ist oft nur die auf der Oberfläche eingebrachte Energiedichte bekannt und kann verglichen werden. Um Verunreinigungen der Oberfläche aus der Atmosphäre zu vermeiden, wird häufig unter Schutzgasatmosphäre ausgeheilt. Tabelle III gibt einen Überblick über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Implantations- und Ausheilparameter.

Substrat	(100) Silizium	(100) Germanium
SiO ₂ -Deckschicht	30 nm	13 oder 30 nm
implantierte Dosis	2 oder $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	2 oder $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
Energie	80 keV Ga ⁺	100 keV Ga ⁺
Ausheilung (in Ar- Atmosphäre)	RTA: 1 – 90 Sekunden 500°C – 1000°C FLA: 20 Millisekunden 34 J/cm ² (500°C) – 55 J/cm ² (800°C)	RTA: 60 Sekunden 830°C – 910°C

Tabelle III: Übersicht der Probenpräparation. Als Substrat wurden kommerzielle Silizium- und Germanium-Wafer verwendet. Im ersten Schritt erfolgte die Implantation des Galliums durch eine 30 nm dicke SiO₂-Schicht. Nach dem Vereinzeln der Wafer in 1 x 1 cm² große Stücke wurden die Proben thermisch behandelt.

Aufgrund der Komplexität der ablaufenden Prozesse ist es schwierig, das Rekristallisationsverhalten bestimmter Materialien unter definierten Bedingungen vorherzusagen. Deshalb soll im Folgenden der aktuelle Stand der Forschung über Gallium-implantiertes Germanium und Silizium kurz zusammengefasst werden.

Für die Herstellung von hochdotierten Germaniumschichten im Bereich der Mikroelektronik wurden von Impelizzeri et al. Galliumdosen von $1 - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ implantiert [92]. Im Maximum liegen die Konzentrationen im Bereich von $0,24 - 1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und sind deutlich geringer als die in der vorliegenden Arbeit betrachteten. Nach der Ausheilung im Ofen bei Temperaturen von 450°C bis 650°C für 1 h sind die Schichten einkristallin und zeigen bei 450°C eine elektrische Aktivierung von 100 % ($0,24 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) bzw. 65 % ($1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Es wurde zwar nur eine geringe Diffusion des Galliums festgestellt, allerdings sinkt die elektrisch aktive Galliumkonzentration mit steigender Ausheiltemperatur um eine Größenordnung. Dieser Effekt wird auf eine höhere Diffusivität und elektrische Deaktivierung durch Clusterbildung zurückgeführt. Um dies zu verhindern, reduzierten Hellings et al. [93] und Satta et al. [98] die Ausheilzeit auf 60 bzw. 1 Sekunde. Bei Temperaturen zwischen 400°C und 700°C sind die Schichten auch nach dieser kurzen Ausheilzeit bereits vollständig einkristallin. Der geringste Schichtwiderstand von $36 \Omega/\text{sq.}$ wurde von Hellings et al. nach 60 Sekunden RTA bei 600°C gefunden. Kürzlich wurde von Heera et al. mit bis zu $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantiertes Germanium untersucht [22]. Die Optimierung der Ausheilparameter führte sowohl für 3 ms FLA als auch 60 sec RTA zu einer Ladungsträgerdichte von $0,5 - 1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, was einer elektrischen Aktivierung von 25 – 60 % des implantierten Galliums entspricht. Obwohl die gemessene Ladungsträgerdichte leicht über der Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in Germanium liegt, wurde die in Abbildung 1 für Supraleitung geforderte Aktivierung deutlich oberhalb der Löslichkeit nicht erreicht. Es zeichnet sich ab, dass die Schichten bei einer geringeren Galliumkonzentration nach der Ausheilung weniger Defekte aufweisen.

Im Gegensatz zu Germanium wurde die Dosisabhängigkeit des Rekristallisationsverhaltens von Gallium-implantiertem Silizium von Elliman et al. (Ref. [103]) und Narayan et al. (Ref. [104]) bereits ausführlich untersucht. Bei Ausheiltemperaturen unter 625°C kann die Festphasenepitaxie in reinem Silizium vollständig ablaufen, da die Keimbildung für Polykristallisation zu langsam ist [105]. Die Keimbildungsrate steigt mit der Temperatur stark an und deshalb wird in den Untersuchungen häufig mit langen Ausheilzeiten und niedrigen Temperaturen gearbeitet [105]. Bei geringen Galliumdosen bis $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ kann bei Ausheiltemperaturen um 500°C die Festphasenepitaxie ablaufen, wobei sich an der Oberfläche eine dünne polykristalline Deckschicht bildet. Wenn die implantierte Dosis auf bis zu $7,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ vergrößert wird, reichert sich das Gallium aufgrund der höheren Löslichkeit in der amorphen Phase an der Rekristallisationsfront an. Wird an dieser Stelle eine kritische Konzentration überschritten, kommt es zur Polykristallisation und es wird eine starke Umverteilung des Galliums beobachtet. Ab einer Dosis von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist die Herstellung einkristalliner Schichten bisher nicht gelungen. Für andere Elemente mit einer niedrigen Schmelztemperatur, wie z. B. Indium, wurde ein ähnliches Verhalten

beobachtet [106]. Es wird vermutet, dass aufgrund statistischer Fluktuationen Gallium-reiche Gebiete mit einer niedrigen Schmelztemperatur auftreten. In diesen Gebieten bilden sich dann verstärkt Kristallisationskeime. Die Abhängigkeit der Schichtstruktur nach Ausheilung von der implantierten Dosis ist in Abbildung 7 zusammengefasst. Grundsätzlich wird für Germanium ein ähnliches Verhalten erwartet. Allerdings sind aufgrund der 10-mal höheren Löslichkeit größere Galliumdosen notwendig.

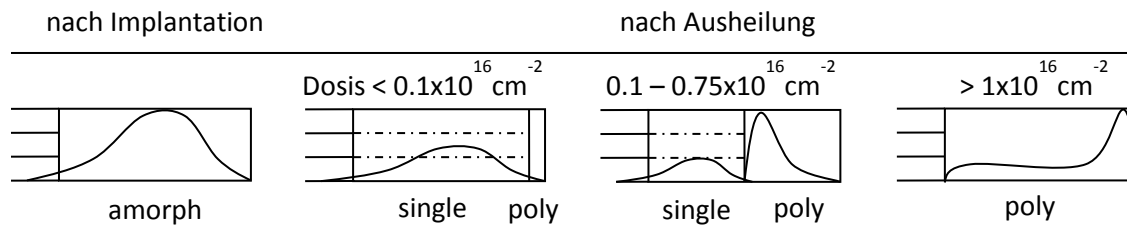


Abb. 7: Schematische Darstellung des Rekristallisationsverhaltens und der damit verbundenen Umverteilung des Galliums in Silizium in Abhängigkeit der implantierten Galliumdosis.

Die nach der Ausheilung experimentell beobachteten Unterschiede in der Kristallstruktur lassen sich damit erklären, dass der amorphe implantierte Zustand metastabil ist und durch thermische Prozessschritte in das thermodynamische Gleichgewicht gebracht werden kann. Aufgrund dessen kommt es zur Rekristallisation entweder durch Festphasenepitaxie (solid phase epitaxy – SPE) oder spontane Keimbildung und Kornwachstum (random nucleation and growth – RNG) [106]. Während ersteres zu einkristallinen Schichten führt, ergibt der zweite Prozess eine polykristalline Struktur. Beide Prozesse stehen in direkter Konkurrenz zueinander und es bleibt die Frage, welcher schneller abläuft. Die Grenzfläche zwischen dem kristallinen Substrat und dem implantierten amorphen Bereich bewegt sich während der Ausheilung durch die Schicht. Direkt an der Grenzfläche werden Bindungen aufgebrochen, die Atome neu geordnet und die Freie Energie an der Grenzfläche minimiert. Die implantierten Dotanden können einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Schichtstruktur haben [106, 107]. Sie verschieben das Fermi-Niveau, wodurch elektrisch geladene Vakanzen auftreten und die Bindungen häufiger aufgebrochen werden, was die Festphasenepitaxie beschleunigt. Sehr hohe Konzentrationen von Fremdatomen können die Festphasenepitaxie jedoch zum Erliegen bringen und die Keimbildungsrate beträchtlich erhöhen [106]. Da die implantierten Galliumkonzentrationen weit über der Löslichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht liegen, kann es während der Ausheilung zu einer Umverteilung der implantierten Dotanden und der Bildung von Ausscheidungen kommen [21, 92, 97]. Es wird häufig angestrebt, die Ausheilbedingungen so zu wählen, dass die Schichten rekristallisieren und die Dotanden aktiviert werden, ohne dass es zu einer starken Umverteilung kommt.

3.2. Strukturanalyse

3.2.1. Rutherford-Rückstreuung

Bei der Implantation werden die Ionen im Substrat unter anderem durch elastische Kernstöße und unelastische Elektronenstöße gebremst [78]. Beide Mechanismen können für die Strukturaufklärung genutzt werden und eröffnen die Möglichkeit einer tiefe aufgelösten und zerstörungsfreien Strukturanalyse. Neben der Elementzusammensetzung kann die Kristallinität dünner Schichten untersucht werden.

Die hier diskutierte Rutherford-Rückstreuung mit Kanalisierung (Rutherford Back-Scattering with Ion channeling – RBS/C) analysiert die Rückstreuung von He^+ -Ionen an den Atomen der zu untersuchenden Schicht. Die He^+ -Ionen können bei typischen Energien von 1 – 2 MeV mehrere μm tief in die Oberfläche eindringen und wechselwirken dort mit den Atomen des zu untersuchenden Materials. Wie aus Gleichung (3.2) hervorgeht, hängt die Energie W_1 der gestreuten Ionen (Masse M_1) über den kinematischen Faktor K_{M_2} im Wesentlichen von der Masse M_2 des Stoßpartners ab.

$$W_1 = K_{M_2}(\vartheta)W_0 = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2} + M_1 \cos \vartheta}{M_1 + M_2} \right]^2 W_0 \quad (3.2)$$

Die Tiefenauflösung wird durch die Ausgangsenergie W_0 der He^+ -Ionen und den Winkel ϑ zwischen einfallendem Ionenstrahl und Detektor begrenzt. Hohe W_0 und ϑ ermöglichen die Analyse tiefer Schichten, wobei kleine W_0 und ϑ die Tiefenauflösung an der Oberfläche erhöhen. Die Messgeometrie wird in Abbildung 8 verdeutlicht.

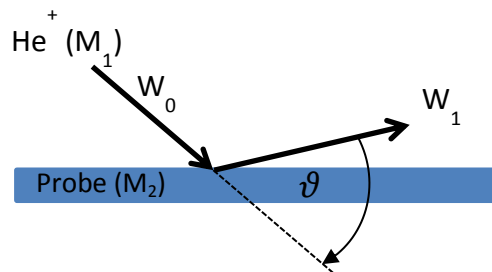


Abb. 8: Schematische Darstellung der Messgeometrie für Rutherford-Rückstreuung.

Neben dem kinematischen Faktor, der nur die Stöße der Ionen mit den Atomen betrachtet, müssen auch die Wechselwirkungen der Ionen mit den Elektronen in der Probe berücksichtigt werden. In Abhängigkeit von der Eindringtiefe verlieren die Ionen auf ihrem Weg durch das Material einen bestimmten Energiebetrag. Die Energieverlustrate („stopping power“) dW/dx ist sowohl elementspezifisch als auch energieabhängig und wurde für He^+ in umfangreichen Tabellen

für verschiedene Materialien katalogisiert. Die Ionen, die in einer bestimmten Tiefe d gestreut werden, haben vor der Streuung nur noch die in Gleichung (3.3) angegebene Energie.

$$W(d) = W_0 - d \left(\frac{dW}{dx} \right)_{W_0} \quad (3.3)$$

Dabei wird angenommen, dass die Energieverlustrate energie- und damit tiefenunabhängig ist. Aufgrund dieses Energieverlustes können die in mehr als 1 μm Tiefe gestreuten Ionen den Detektor nicht mehr erreichen. Bei der Wahl der Messparameter muss bedacht werden, dass die erreichbare Tiefenauflösung direkt proportional zur Energieverlustrate ist. Auch zeigen viele Elemente für He^+ ein Maximum bei 1 – 2 MeV [108]. Daher werden für die Messung typische Energien von 0,5 – 2 MeV verwendet. Aus den Gleichungen (3.2) und (3.3) geht hervor, dass der Tiefenmaßstab in einem Spektrum elementspezifisch ist. Deshalb kann die Breite verschiedener Maxima nicht direkt miteinander verglichen werden. Es muss beachtet werden, dass die Tiefenauflösung und die Massenauflösung immer in Konkurrenz miteinander stehen. Somit muss für jede Materialkombination der optimale Parametersatz für die Messung gefunden werden. Mit üblichen Strahl- und Geometrie-Parametern liegt die erreichbare Tiefenauflösung im Bereich von 10 nm. Die verwendeten Messbedingungen sind der Ausgangspunkt für die Auswertung der Ergebnisse mit Simulationsprogrammen. In dem Programm RUMP wird die Zusammensetzung und Schichtstruktur der Probe so lange variiert, bis das simulierte Spektrum mit der Messung übereinstimmt [109].

Um Aussagen über die Kristallinität und Dicke von Ionenimplantierten Schichten auf kristallinen Substraten machen zu können, müssen die RBS-Spektren zweier verschiedener Messverfahren miteinander verglichen werden. Wird ein „random“ Spektrum gemessen, so ist die Oberflächennormale um 4° zum He^+ -Strahl verkippt und rotiert um diesen. Dadurch kann der He^+ -Strahl nicht zufällig parallel zu einer Kristallrichtung orientiert sein und die Ausbeute an rückgestreuten He^+ -Ionen wird maximiert, da an allen in der Schicht enthaltenen Atomen Streuprozesse stattfinden. Was bei einem „random“ Spektrum vermieden werden soll, ist das Ziel eines kanalisierten Spektrums. Hier wird der He^+ -Strahl gezielt entlang einer Kristallrichtung ausgerichtet. Bei amorphen und nanokristallinen Materialien ist dies nicht möglich und die Ausbeute an gestreuten He^+ -Ionen ist bei allen möglichen Einschussrichtungen mit dem „random“ Spektrum vergleichbar. Wenn eine Hauptkristallrichtung gefunden wird, können die He^+ -Ionen kanalisieren und ohne gestreut zu werden tief in den Kristall eindringen. Die Ausbeute kann bis auf ca. 3 % des „random“ Spektrums sinken. Befindet sich eine stark geschädigte oder amorphe Schicht auf einem einkristallinen Substrat, so können die He^+ -Ionen erst ab einer bestimmten Tiefe kanalisieren, wodurch im Spektrum das Schadensprofil abgebildet wird. Aus der Breite des Schadensprofils kann die Breite der geschädigten Schicht ermittelt werden.

Die He^+ -Ionen im Energiebereich von 1,2 – 1,8 MeV werden im verwendeten Aufbau durch einen Van de Graaff Beschleuniger erzeugt und anschließend fokussiert. Die Messung eines ka-

nalisierten Spektrums erfordert eine Strahldivergenz von weniger als $0,2^\circ$. Der Strahldurchmesser beträgt ungefähr 1 mm und das resultierende Spektrum ist eine laterale Mittelung über diese Fläche. Die Proben werden über ein 4 Achsen Goniometer in der Hochvakuumkammer bewegt.

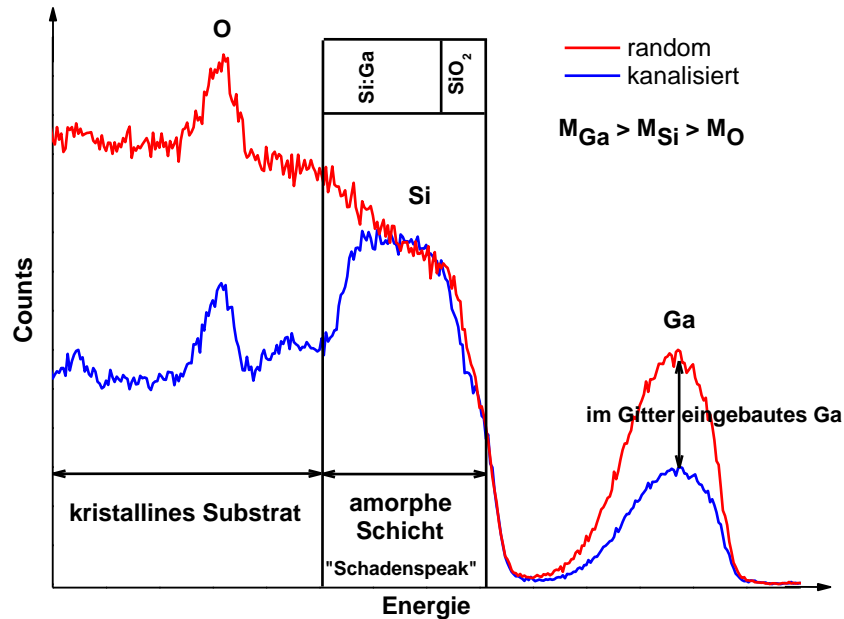


Abb. 9: Typische RBS-Spektren für Gallium-implantiertes Silizium mit SiO_2 -Deckschicht

Als Beispiel ist in Abbildung 9 ein für die durchgeführten Untersuchungen typisches „random“ und kanalisiertes Spektrum von Gallium-implantiertem Silizium dargestellt. Da Gallium die größte Masse hat, befindet sich der Rückstreupeak bei den größten Energien. Für Gallium und Silizium ist die Massenauflösung ausreichend, um die Galliumverteilung vom Silizium abtrennen zu können. Bei Gallium in Germanium ist das nicht der Fall. Der in der SiO_2 -Deckschicht enthaltene Sauerstoff formt aufgrund der geringen Masse ein Peak auf dem Untergrund des Siliziums bzw. Germaniums.

3.2.2. Oberflächenanalyse von Festkörpern

Sekundärionen – Massenspektrometrie (SIMS)

Eine weit verbreitete Methode für die Analyse der Elementzusammensetzung von Feststoffen ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [110]. Die zu untersuchende Probe wird mit Primärionen, häufig Ar^+ oder Cs^+ , beschossen. Diese haben typische Energien von 0,2 – 25 keV. Das auf die Oberfläche treffende Primärion überträgt seine Energie auf die Matrix. Infolge von Stoßkaskaden wird ein beliebiges Atom aus der Oberfläche gelöst. Ein Teil dieser Atome ist ionisiert und wird nach der Energiefilterung über einen Massenseparator detektiert.

Aufgrund der beteiligten Prozesse zur Extrahierung der Sekundärionen beträgt die Informationstiefe von SIMS nur 1 – 2 nm. SIMS ist sehr gut geeignet, um kleine Elementkonzentrationen nachzuweisen und das Signal gleichzeitig über mehrere Größenordnungen hinweg zu verfolgen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass aus einer Matrix mit verschiedenen Elementen ein bestimmtes Atom gelöst wird, hängt von vielen Faktoren, wie zum Beispiel der chemischen Umgebung, ab. Verschiedene Zerstäubungsausbeuten und Ionisierungswahrscheinlichkeiten können die Signalthöhe einzelner Elemente stark beeinflussen. Aus dem gleichen Grund kommt es auch zu einer Verfälschung des Signals an Oberflächen und Grenzflächen. Durch die Matrixeffekte kann die Zerstäubungsausbeute und damit das Signal für ein bestimmtes Element um mehrere Größenordnungen erhöht werden [111]. Deshalb kann mit SIMS lediglich eine Aussage über das Verhältnis der Elementkonzentrationen in vergleichbaren Proben gemacht werden. Für eine quantitative Aussage ist immer die Kalibrierung mit anderen Methoden oder Referenzproben notwendig. Ziel der sogenannten dynamischen SIMS-Analyse ist die Abbildung der tiefenabhängigen Elementverteilung. Durch den kontinuierlichen Beschuss der Oberfläche mit den Primärionen wird die Probe abgetragen und so ein Tiefenprofil erstellt. Nach der Messung ist aber lediglich die Zerstäubungszeit, d.h. wie lange die Probe mit den Primärionen beschossen wurde, bekannt. Das Ausmessen des entstandenen Kraters ergibt eine mittlere Zerstäubungsausbeute und somit kann der Zerstäubungszeit eine Tiefenskala zugeordnet werden.

Neben der Messgeometrie und der Energie der Primärionen ist die erreichbare Massenauflösung der Sekundärionen von Bedeutung [112]. Während einfache Quadrupol-Massenspektrometer Unterschiede von bis zu einer atomaren Masseneinheit auflösen können, ist mit Flugzeit-Massenspektrometern die Auflösung von Massenunterschieden unterhalb einer Masseneinheit möglich. Dies ist z. B. für die Trennung von Fe^+ (55,9349 u) und Si_2^+ (55,9539 u) notwendig. Daneben kann ein breiteres Massenspektrum gleichzeitig analysiert werden. Derartige Anlagen werden als Flugzeit-SIMS (time of flight SIMS – ToF-SIMS) bezeichnet. Mit ToF-SIMS konnten zum Beispiel Siliziumcluster in einer SiO_2 Matrix nachgewiesen werden [113, 114]. Dabei wird angenommen, dass in Anwesenheit von Clustern eine deutlich höhere Zahl von Siliziumdimeren abgetragen wird. Um die Auflösung weiter zu erhöhen, wird häufig mit einer Kombination aus statischer und dynamischer SIMS gearbeitet. Die Probenoberfläche wird mit niederenergetischen Ionen (~ 1 keV) abgetragen. Die eigentliche SIMS-Messung erfolgt mit hochenergetischen Ionen (~ 25 keV).

Augerelektronen – Spektroskopie (AES) und

Röntgen – Photoelektronen – Spektroskopie (XPS)

Eine ähnlich geringe Informationstiefe von 2 – 3 nm unter der Probenoberfläche hat die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) [112]. Dieses Verfahren beruht auf dem nach P. Auger benannten Effekt. Zur Anregung des Auger-Effekts wird die Probenoberfläche mit Elektronen (typische Energie 0,5 – 3 keV) beschossen. Dabei können Elektronen aus den inneren Schalen der

Probenatome herausgeschlagen werden. Die Lücken werden dann mit Elektronen der äußeren Schale gefüllt. Bei diesem Übergang wird Energie frei und kann in Form von Röntgenstrahlung abgegeben werden. Allerdings kann die Energie auch direkt auf ein anderes Elektron des Atoms übergehen. Der strahlungsfreie Übergang führt dann zur Emission eines Auger-Elektrons. Die Energie des emittierten Elektrons ist für die beteiligten atomaren Energieniveaus charakteristisch und kann dadurch einem Element zugeordnet werden. Gleichzeitig erklärt das die Oberflächenempfindlichkeit von AES. Werden die Elektronen in zu tiefen Bereichen der Probe emittiert, gelangen sie nicht zur Oberfläche, sondern werden wieder absorbiert. Ein Vergleich der Oberflächenprozesse bei SIMS und AES ist in Abbildung 10 dargestellt.

Im Spektrum wird die Energie der Sekundärelektronen detektiert. Die Energien der erlaubten Übergänge des untersuchten Materials bilden Maxima im Spektrum. Sowohl die Form als auch die energetische Lage der Maxima wird von der chemischen Umgebung der Atome beeinflusst. Aus der Verschiebung der Maxima gegenüber dem reinen Material können somit Aussagen über den Bindungszustand im Mischkristall getroffen werden. Ähnlich wie beim RBS ist die Trennung vergleichbarer Elemente aufgrund der energetischen Überlagerung der Übergänge schwierig. Im Vergleich zu SIMS sind für einen Nachweis höhere Elementkonzentrationen im Bereich von at.% nötig. Wie bei ToF-SIMS erfolgt die Aufnahme eines Tiefenprofils in einem zweistufigen Prozess. Die Oberfläche wird immer abwechselnd z. B. mit Ar-Ionen abgetragen und dann nach definierten Zeiten das Auger-Signal gemessen.

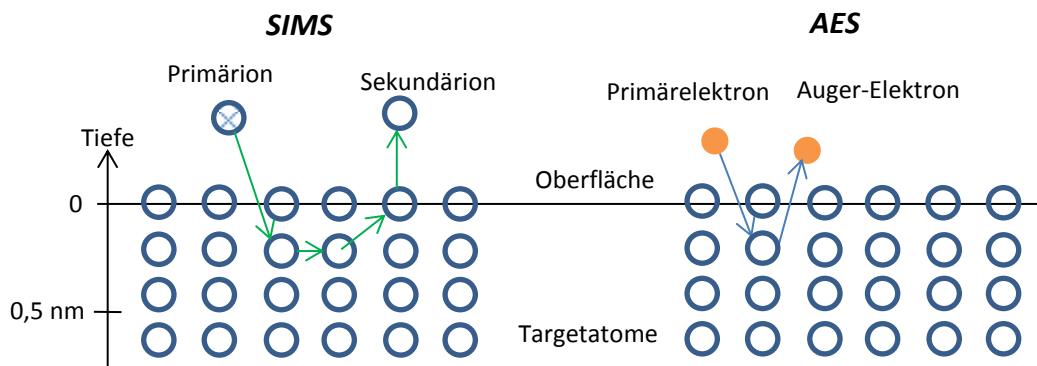


Abb. 10: (nach Ref. [110]) Vereinfachte Darstellung der Oberflächenprozesse bei SIMS und AES. Bei SIMS überträgt das Primärion seine Energie in die Matrix und ein Atom wird herausgelöst. Das Auger-Elektron wird bei AES von dem durch das Primärelektron angeregte Atom emittiert.

Ein Vorteil von AES ist, dass nur die energetische Lage des Signals von der Matrix beeinflusst wird, nicht aber die Emissionswahrscheinlichkeit des Auger-Elektrons. Somit kann mit AES auch an Oberflächen und Grenzflächen ein auswertbares Signal erhalten werden. Die Kalibrierung für quantitative Analysen ist allgemeingültiger als bei SIMS. Eine Kombination der Vorteile von AES und SIMS ermöglicht eine detaillierte und umfangreiche tiefenabhängige Analyse der Elementzusammensetzung von mehrschichtigen Proben.

Für die Untersuchung der chemischen Umgebung von Atomen in Festkörpern ist die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) geeignet. Die Methode ist AES sehr ähnlich, nur wird bei XPS mit Röntgenstrahlen über den Photoeffekt ein Elektron aus den Atomen der Probe gelöst. Die Energie der austretenden Photoelektronen ist charakteristisch für ein Element und verschiebt sich je nach Bindungszustand des Atoms. Ähnlich wie bei AES erfolgt die Messung eines Tiefenprofils durch abwechselndes Abtragen der Oberfläche und Messen eines Spektrums. Ein Problem ist die Veränderung der chemischen Struktur während des Schichtabtrags. Dieser Effekt kann durch die Verwendung schwerer Ionen für die Zerstäubung der Oberfläche minimiert werden [112].

Raster – Elektronenmikroskopie (SEM)

Bei der Raster-Elektronenmikroskopie (scanning electron microscopy – SEM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Oberfläche einer Probe gerastert [115]. Die Primärelektronen treten in Wechselwirkung mit der Oberfläche und so kann zum Beispiel die Intensität der rückgestreuten Primärelektronen detektiert und abgebildet werden. Der Primärelektronenstrahl wird zeilenweise über die Probenoberfläche geführt und das Detektorsignal in Graustufen als Bild dargestellt. Da das resultierende Bild eine feste Anzahl von Pixeln hat, ergibt sich die Vergrößerung unmittelbar aus dem Verhältnis von Bildgröße zu abgebildeter Probenoberfläche. Theoretisch liegt die erreichbare Vergrößerung bei ungefähr 1.000.000 : 1.

Häufig werden für die Bilderzeugung die von den Primärelektronen bei der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche erzeugten Sekundärelektronen genutzt. Diese haben eine Energie von einigen eV und stammen demzufolge aus den oberen Atomschichten der Oberfläche. Somit wird die Topografie der Probe abgebildet. Bei der Bildauswertung sind eine Reihe von Kontrastmechanismen zu beachten. Zum Beispiel erscheinen Flächen, die in Richtung des Detektors geneigt sind, heller. Weiterhin können Abschattungs- oder Aufladungskontraste auftreten. Das generierte Bild vermittelt den Eindruck, als würde die Oberfläche aus Richtung des Detektors beleuchtet und von oben betrachtet werden. Vor allem bei elektrisch isolierenden Materialien können Aufladungseffekte die Auflösung verschlechtern.

Raster – Kraftmikroskopie (AFM)

Die Raster-Kraftmikroskopie (atomic force microscopy – AFM) bietet die Möglichkeit einer dreidimensionalen Abbildung von Oberflächen mit einer Auflösung von 0,1 bis 10 nm [116]. Dabei wird die Probenoberfläche mit einer nanoskopisch großen Spitze, welche an einer Blattfeder befestigt ist, zeilenweise abgetastet. Zwischen den Atomen der Spitze und den Atomen der Oberfläche wirken verschiedene atomare Kräfte. Neben langreichweitigen Kräften wie Van-der-Waals und Kapillarkräften treten z. B. beim Überlappen der Elektronenhüllen der Atome auch Coulomb-Abstoßungen auf. Aufgrund dieser Kräfte bleibt der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche konstant, wenn die Spitze über die Probe bewegt wird und folgt so der Topografie der

Oberfläche. Die Auslenkung der Spitze wird auf die Blattfeder übertragen und kann kapazitiv oder häufiger optisch gemessen werden. Die Darstellung der Auslenkung in den einzelnen Punkten ergibt ein dreidimensionales Bild der Oberfläche, wobei die Auflösung durch den Krümmungsradius der Spitze bestimmt wird.

3.2.3. Transmissions – Elektronenmikroskopie

Bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) werden die zu untersuchenden Bereiche der Probe homogen mit Elektronen durchstrahlt und so kann die Mikrostruktur von Materialien mit atomarer Auflösung untersucht werden. Damit die Elektronen das Material durchdringen können, werden sie typischerweise mit 200 – 500 kV beschleunigt. Die Proben werden speziell präpariert und müssen je nach Dichte des Materials zwischen 5 und 100 nm dünn sein [117]. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen der Probe entsteht durch elastische oder inelastische Streuung ein Kontrast. Für die hier präsentierten Ergebnisse sind zwei Mechanismen wichtig. In kristallinem Material entsteht der Kontrast entweder durch Beugung an den Gitterebenen im Kristall (Beugungskontrast) oder durch unterschiedliche Massen der Atome (Massenkontrast). Bei der Analyse von amorphen Proben kann der Kontrast auch durch unterschiedliche Dichten in einzelnen Bereichen hervorgerufen werden.

Bei der klassischen TEM-Präparation („Sandwichpräparation“) erfolgt das Dünnen der Probe im letzten Schritt durch Zerstäuben unter einem Winkel von 4° . Da die Probe dabei rotiert, entsteht in der Mitte ein Loch, welches später als Orientierungshilfe dient. Diese Präparation bietet den Vorteil, dass die Dicke der Probe mit steigender Entfernung vom Loch ansteigt und dadurch den Vergleich unterschiedlich dicker Gebiete ermöglicht. Für diese Präparationstechnik ist aber ein großes Probenvolumen notwendig. Die gezielte Untersuchung von fertig prozessierten Mikro- oder Nanostrukturen erfordert eine andere Art der Probenvorbereitung. Mittlerweile weit verbreitet ist die Präparation mit fokussierten Ionenstrahlen (Focused Ion Beam – FIB). Dabei wird eine gleichmäßig dünne, mehrere Mikrometer große Lamelle aus der Probe geschnitten.

Je nach Problemstellung und zu erwartender Information erfolgt die Untersuchung entweder im Querschnitt (cross-section TEM) oder in der Aufsicht (plan-view TEM). Die Analyse der Dicke verschiedener Schichten sowie der Grenzflächenrauigkeiten erfolgt im Querschnitt. Dabei wird die atomare Auflösung für die Bestimmung der Gitterkonstanten in den poly- oder einkristallinen Bereichen genutzt. Der Nachweis und die Analyse von Ausscheidungen oder Korngrenzenbedeckungen, die nach der Ausheilung in den hochdotierten Schichten auftreten können, sind zentrale Fragestellungen der hier durchgeführten TEM-Untersuchungen.

Häufig sind Elektronenmikroskope mit Verfahren der Elementanalyse gekoppelt. Das hier verwendete FEI Titan bietet unter anderem die Möglichkeit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) sowie die Analyse von Elektronen mit bestimmten Energien (energy filtered TEM – EFTEM). Ähnlich wie bei AES wird bei EDX ein kernnahes Elektron aus den Ato-

men der Probe herausgeschlagen. Beim Übergang eines Elektrons der äußeren Schale auf den freien inneren Platz wird charakteristische Röntgenstrahlung ausgesandt und kann als element-spezifisches Spektrum detektiert werden. Für das energiegefilterte TEM werden Stufen im Elektronenenergieverlustspektrum genutzt. Wird die Differenz aus zwei Bildern gebildet, die bei einer Energie kurz vor und kurz nach der Stufe aufgenommen wurden, kann auf die Elementverteilung geschlossen werden.

3.3. Elektrische Charakterisierung dünner Schichten

3.3.1. Widerstands- und Hall-Messungen

Die elektrische Charakterisierung der präparierten Schichten erfolgt im ohmschen Regime, d.h. der Messbereich wird so gewählt, dass die an den Kontakten gemessenen Strom-Spannung-Kennlinien linear sind. In diesem Regime verknüpft die differentielle Darstellung des ohmschen Gesetzes das elektrische Feld \vec{E} über den Tensor des spezifischen Widerstandes $\vec{\rho}$ mit der Stromdichte \vec{j} :

$$\vec{E} = \vec{\rho} \cdot \vec{j} \quad (3.4)$$

Für die im Folgenden betrachteten homogenen und isotropen Schichten ergibt sich für die Diagonalelemente die Vereinfachung $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho$. Nur wenn senkrecht zur Materialoberfläche (z-Richtung, vgl. Abb. 11) ein Magnetfeld B_z angelegt wird, sind die Nichtdiagonalelemente des Widerstandstensors $\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \rho_H$, welche auch als Hallwiderstand ρ_H bezeichnet werden, aufgrund der Lorentz-Kraft ungleich Null.

Um Einflüsse der Kontaktwiderstände auszuschließen, ist die Messung mit vier Kontakten notwendig. Dabei wird der Strom durch zwei Kontakte eingespeist und die Spannung über die anderen beiden Kontakte gemessen. Die Kontakte können dafür entweder linear in einer Reihe (Vier-Spitzen-Methode) oder nach van der Pauw in den Ecken eines Quadrates angeordnet werden [118]. Bei der Vier-Spitzen-Messung wird durch die beiden äußeren Spitzen ein Strom I eingespeist und die Potentialdifferenz V an den inneren Spitzen gemessen. Wenn die Schichtdicke d wesentlich kleiner ist als der Spitzenabstand, ergibt sich der spezifische Widerstand aus Gleichung (3.5):

$$\rho = \frac{d\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (3.5)$$

Van der Pauw konnte zeigen, dass sich der spezifische Widerstand ρ eines homogenen, beliebig geformten Materials der Dicke d aus Gleichung (3.6) ergibt [119]. Dabei müssen die elektrischen Kontakte auf dem Rand der Probe liegen. Eine Übersicht der Kontaktbezeichnung ist

in Abbildung 11 gegeben. Die Korrekturfunktion f hängt von der Probensymmetrie ab und wird gleich 1, wenn die Kontakte, wie im Fall von quadratischen Proben, an einer Symmetrieachse angeordnet sind.

$$\rho = \frac{d\pi}{2\ln 2} \left(\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{14}}{I_{23}} \right) * f \left(\frac{V_{43}I_{14}}{V_{23}I_{12}} \right) \quad (3.6)$$

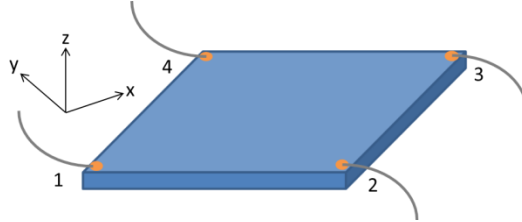


Abb. 11: Kontaktgeometrie für Widerstandsmessung nach van der Pauw an quadratischen Proben.

Die Verwendung der linearen Vier-Spitzen-Methode ermöglicht sehr kompakte Versuchsaufbauten und eine einfache Kontaktierung der Proben. Allerdings kann damit nur der elektrische Widerstand gemessen werden. Die quadratische Anordnung nach van der Pauw erlaubt neben der Widerstandsmessung auch die Untersuchung des unten beschriebenen Hall-Effekts.

Ein senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung, vgl. Abb. 11) angelegtes Magnetfeld B_z erzeugt senkrecht zur Stromrichtung eine Hall-Spannung V_H . Dieser Effekt wurde bereits 1879 von E. H. Hall entdeckt und nach ihm benannt. Die Auswertung der Hall-Spannung führt nach Gleichung (3.7) auf den Hallwiderstand ρ_H , welcher wie oben bereits erwähnt, die Nichtdiagonalelemente des Widerstandstensors abbildet.

$$\rho_H = \frac{V_H}{I} \cdot d \quad (3.7)$$

Parasitäre Effekte wie Thermospannungen oder Geometriefaktoren können das Ergebnis aufgrund zusätzlich auftretender Spannungen verfälschen [120]. Einer der größten Fehler wird durch den Messstrom selbst verursacht. Wenn die für die Hall-Messung verwendeten Kontakte nicht exakt gegenüber liegen, erzeugt der Messstrom einen Spannungsgradienten entlang der Stromrichtung, wodurch der Anschein einer Hall-Spannung entstehen kann. Der Messstrom kann einen internen Temperaturgradienten erzeugen (Ettingshausen-Effekt), welcher wiederum eine Spannung V_E hervorruft. Die Hall-Messungen in van der Pauw-Geometrie erlauben es, nach der in Gleichung (3.8) angegebenen Vertauschung der Strom- und Magnetfeldrichtung diese parasitären Spannungen zu eliminieren. Einzig die Ettingshausen Spannung kann nicht unterdrückt werden.

$$V_H + V_E = \frac{1}{4} [V_{H1}(+I, +B) - V_{H2}(-I, +B) - V_{H3}(+I, -B) + V_{H4}(-I, -B)] \quad (3.8)$$

Eine weitere Steigerung der Messgenauigkeit wird durch die systematische Permutation der Kontaktpaare erreicht. Aufgrund der beiden Symmetrieachsen ist eine solche Permutation der Kontaktpaare an quadratischen Proben leicht umsetzbar. Dies ist ein wichtiger Vorteil der Widerstands- und Hall-Messung an quadratischen Proben nach van der Pauw. Vor allem für detaillierte Messungen des magnetfeldabhängigen Widerstandes (Magnetowiderstand) ist jedoch die Verwendung von Hall-Bar-Strukturen notwendig [118]. Für die hier durchgeführten Untersuchungen ist das Teilen der Wafer in quadratische Proben gegenüber einer Hall-Bar-Prozessierung einfacher. Es ist auch zu bedenken, dass sich die quadratischen Proben wesentlich besser für strukturelle Analysen eignen.

Für die Untersuchung von dotierten Schichten werden komplementär grunddotierte Halbleitersubstrate verwendet. Deshalb müssen die elektrischen Eigenschaften einer dünnen, Löcher leitenden Schicht (p-Typ) auf einem Elektronen leitenden Substrat (n-Typ) untersucht werden. Beide Schichten sind durch einen pn-Übergang getrennt und dadurch scheinbar elektrisch entkoppelt. Allerdings sind die Leckströme in einem idealen defektfreien pn-Übergang bei Raumtemperatur nicht zu vernachlässigen [30, 121]. Der Effekt wird durch Defekte in der Schicht und an den Probenrändern noch verstärkt. Nach Larrabee et al. kann eine Auswertung der Messung durch ein Zweischichtmodell erfolgen [122]. Da die genauen Strompfade jedoch nicht bekannt sind, können die Modelle nur ungefähre Aussagen liefern. In Abbildung 12 ist der typische Verlauf des Hall-Signals $n_H = (B/e\rho_{H,sq})$ über der inversen Temperatur für das Germaniumsubstrat und die implantierte Schicht vor und nach der Ausheilung dargestellt. Dabei ist e die Elementarladung und n_H , wie später noch gezeigt wird, die Hall-Ladungsträgerdichte (siehe Gleichung (3.15)). Bei Vernachlässigung der Leckströme durch das Substrat entspricht diese Größe nach dem Drude-Modell der Ladungsträgerflächendichte [118, 123].

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte des Germaniumsubstrates entspricht dem erwarteten Verlauf für schwach dotierte Halbleiter [118]. Bei tiefen Temperaturen ist ein schwach dotierter Halbleiter isolierend, da die Ladungsträger nicht mehr thermisch aktiviert werden können. Mit ansteigender Temperatur wächst die Ladungsträgerkonzentration exponentiell bis sie der Dotierkonzentration entspricht. Dieser Bereich wird auch als Störstellenreserve bezeichnet und liegt im vorliegenden Fall bei Temperaturen unter 20 K vor. In der logarithmischen Darstellung über der inversen Temperatur (vgl. Abb. 12) ist der Anstieg in diesem Bereich proportional zur Aktivierungsenergie der Dotanden. Bei weiter steigender Temperatur ist die Ladungsträgerdichte im Bereich der Störstellenerschöpfung zunächst konstant, da alle Dotanden thermisch aktiviert sind, aber noch keine Ladungsträger vom Valenzband in das Leitungsband des Halbleiters angeregt werden. Wenn die Temperatur über 270 K steigt, wird der Halbleiter intrinsisch leitfähig und die Ladungsträgerkonzentration wächst wiederum exponentiell.

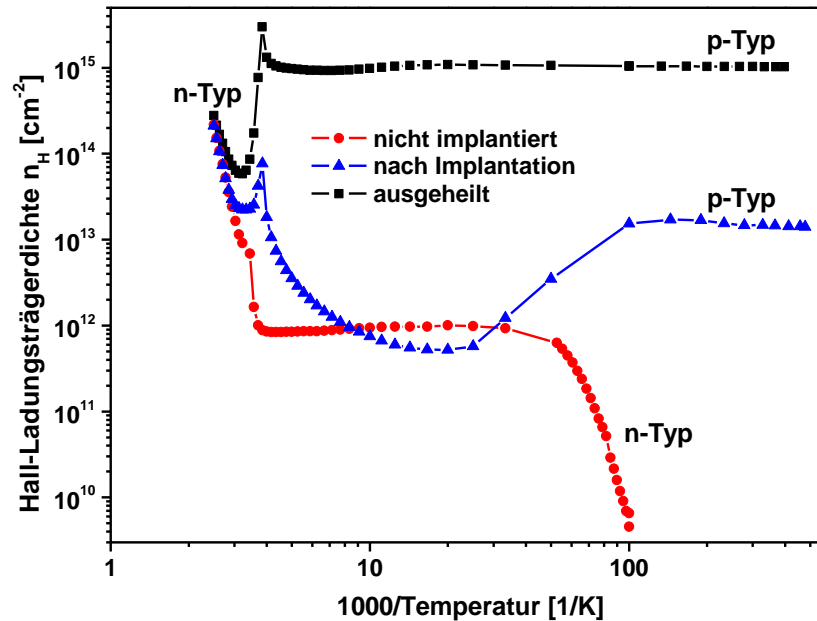


Abb. 12: Typischer Verlauf des Hall-Signals über der inversen Temperatur für das unimplantierte Germaniumsubstrat, eine Probe nach der Implantation und nach der Ausheilung.

Mit diesem Hintergrundwissen kann auch der temperaturabhängige Verlauf des Hall-Signals der implantierten und der ausgeheilten Schicht interpretiert werden. Bei tiefen Temperaturen ist das Hall-Signal in den Schichten konstant, was auf metallische Leitfähigkeit deutet. Sobald das Substrat bei Temperaturen $T > 20 \text{ K}$ leitfähig ist, wird aufgrund eines höheren Stromes durch das Substrat die Messung verfälscht und die scheinbare Ladungsträgerkonzentration sinkt sowohl in der implantierten als auch in der ausgeheilten Schicht. Diese Abhängigkeit stimmt mit den Vorhersagen des Zweischichtmodells überein. Die bessere Leitfähigkeit der implantierten Schicht nach der Ausheilung oder kleinere Messströme verringern diesen Effekt. Ab einer bestimmten Temperatur ($T \sim 270 \text{ K}$) steigt aufgrund der intrinsischen Leitfähigkeit die Ladungsträgerkonzentration im Substrat exponentiell an und es fließt ein Großteil des Messstromes nicht mehr durch die implantierte Schicht (p-Typ) sondern durch das Substrat (n-Typ). Dadurch wechselt das Signal der Hall-Messung das Vorzeichen von positiv (Löcher) auf negativ (Elektronen), wodurch in der Messkurve eine Singularität entsteht. Diese Betrachtungen zeigen, dass für die Untersuchung implantierter Schichten die Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgen müssen, da die Ladungsträger im Substrat dann ausfrieren und es dadurch isolierend wird.

Das für die Gleichstrom-Messungen verwendete kommerzielle Tieftemperatur-Hall-Messsystem HMS 9709 von LakeShore erreicht Temperaturen von 2 K durch das Verdampfen von ^4He bei niedrigem Druck. Für die elektrische Kontaktierung der Proben wurde, wie in Abbildung 11 angedeutet, in den Ecken zunächst Gold abgeschieden. Mit Silberleitlack wurden anschließend dünne Silberdrähte angeklebt und an den Probenhalter angelötet. Dies ermöglicht die

elektrische Charakterisierung in einem Temperaturbereich von 2 K bis 400 K bei magnetischen Feldern bis zu 8 T. Um eine hohe Hall-Spannung zu erzeugen, werden die Messungen typischerweise mit einem Strom von 1 mA und Magnetfeldern von 1 T durchgeführt. Höhere Messströme können zum Erwärmen der Proben bei Tieftemperaturmessungen führen.

Im Vergleich zum einkristallinen Siliziumsubstrat, bei dem ein rauscharmes Hall-Signal gemessen wurde, verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis in den implantierten polykristallinen Schichten deutlich. Die wahrscheinlichste Ursache ist die Anwesenheit von Korngrenzen, an denen eine hohe Dichte von Grenzflächenzuständen existiert [124]. Dadurch werden die Ladungsträger an den Korngrenzen gefangen und besonders bei tiefen Temperaturen reicht die thermische Energie nicht aus, um sie wieder zu aktivieren. Dadurch sind die Korngrenzen elektrisch geladen und beeinflussen das Messergebnis. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, sind magnetfeldabhängige Messungen von ρ_H im Bereich von -8 T bis $+8$ T notwendig. Wie in Gleichung (3.15) noch gezeigt wird, kann aus dem Anstieg dieser Kurve auf die Ladungsträgerkonzentration geschlossen werden.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Materialien deutlich unterhalb der Siedetemperatur von ^4He (4,2 K) erfordert spezielle Kühltechniken. Temperaturen von 0,35 K lassen sich durch das Verdampfen von ^3He bei niedrigem Druck erreichen. Noch tiefere Temperaturen von wenigen Millikelvin können durch aufwendige ^3He - ^4He -Mischkryostaten erzeugt werden [125]. Eine andere, bereits 1933 von W. F. Giaque entdeckte Möglichkeit beruht auf dem Prinzip der adiabatischen Entmagnetisierung [126]. In magnetischen Materialien richten sich die Spins parallel zu einem äußeren Magnetfeld aus. Ein solches Material, meist paramagnetische Salze, wird bei einem angelegten äußeren Magnetfeld auf die Starttemperatur abgekühlt. Wird das äußere Magnetfeld abgeschaltet, richten sich die Spins wieder beliebig aus und die Entropie des Salzes wird maximiert. Die dafür notwendige thermische Energie wird der Umgebung und somit der Probe entzogen. So werden mit geringem Aufwand Temperaturen im Bereich von 100 mK erzeugt. Richard Skrotzki entwickelte im Rahmen seiner Diplomarbeit spezielle Einsätze (siehe Abb. 13), die auf Grundlage dieses Prinzips in kommerziellen Kryostaten Temperaturen von 80 mK erreichen können [127]. Die Kontaktierung der Proben erfolgt mit vier linear angeordneten Klemmkontakten.

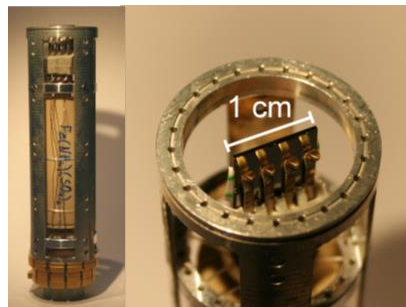


Abb. 13: Entmagnetisierungseinsatz für die Vier-Spitzen-Messung bei Temperaturen von bis zu 80 mK (Ref. [127]).

3.3.2. Mikroskopische Interpretation der Transportmessungen im normalleitenden Zustand

Mit den mikroskopischen Transporttheorien können die Komponenten des Widerstandstensors aus der Elektronenstruktur und den für die Ladungsträger relevanten Streuprozessen berechnet werden. Eine starke Vereinfachung ist die Beschreibung des Hall-Effekts auf Grundlage des Drude-Modells freier Elektronen im Festkörper [118, 123]. Für eine konstante Driftgeschwindigkeit der Elektronen im Material kann der Zusammenhang von ρ_H und der Ladungsträgerdichte aus der Lorentz-Kraft berechnet werden. Die quantenmechanische Beschreibung des Ladungsträgertransports kann durch den von R. Kubo im Rahmen der Vielteilchentheorie entwickelten Linearen-Antwort-Formalismus erfolgen [128]. Im Folgenden soll ein Modell, welches den Ladungsträgertransport mit Hilfe der Boltzmann-Transportgleichung analysiert, näher diskutiert werden.

Die Ladungsträger im Material werden dabei als Gas freier Teilchen mit einer Verteilungsfunktion $f = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ im sechsdimensionalen Phasenraum von Ort \vec{r} und Impuls $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ zum Zeitpunkt t betrachtet [4]. Große quantenmechanische Systeme aus identischen Fermionen lassen sich mit dem Modell des Fermigas beschreiben, wobei im Gegensatz zum klassischen Gas das Pauli-Prinzip berücksichtigt wird [129, 130]. Damit ergibt sich die auf das Volumen des \vec{k} Raums normierte Teilchendichte als:

$$n(\vec{r}, t) = 2/(2\pi)^3 \int f(\vec{r}, \vec{k}, t) d^3k \quad (3.9)$$

Die Stromdichte kann somit nach Gleichung (3.10) durch die Verteilungsfunktion ausgedrückt werden. Damit ist die Verbindung der mikroskopischen Theorie zum makroskopischen Widerstands- bzw. Leitfähigkeitstensor $\vec{\sigma} = 1/\vec{\rho}$ gefunden (siehe Gleichung (3.4)):

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = (-2e)/(2\pi)^3 \int \vec{v}(\vec{r}, \vec{k}, t) f(\vec{r}, \vec{k}, t) d^3k = \vec{\sigma} \vec{E} \quad (3.10)$$

Dabei ist \vec{v} die Geschwindigkeit der Ladungsträger und e die Elementarladung. Die Boltzmann-Transportgleichung ist die Kontinuitätsgleichung für die Zustände im Phasenraum und ermöglicht die Berechnung der Verteilungsfunktion. Das totale Differential der Verteilungsfunktion nach der Zeit ist gleich der Veränderung der Verteilungsfunktion durch Stöße zwischen den Ladungsträgern und führt im vorliegenden Fall auf [130]:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \left[\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right]_{\text{Stoß}} \quad (3.11)$$

Der erste Term der linken Seite beschreibt die zeitliche Veränderung der Verteilungsfunktion. Die Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit der Verteilungsfunktion und die dadurch hervorgerufene Diffusion erfolgt im zweiten Term. Mit der Beziehung $d\vec{k}/dt = \vec{F}/\hbar$ wird deutlich, dass der dritte Term der linken Seite den Einfluss äußerer Kräfte beschreibt. Auf der rechten Seite der Gleichung steht der sogenannte Stoß-Term, welcher das Abbremsen der Ladungsträger durch Streuprozesse widerspiegelt. Durch die Berechnung dieses Terms im allgemeinen Fall wird die Boltzmann-Gleichung zu einer partiellen, nichtlinearen Integro-Differentialgleichung, die nur numerisch gelöst werden kann [29].

Um eine analytische Lösung für den Transport von Ladungsträgern im Halbleiter angeben zu können, werden in Gleichung (3.11) Näherungen durchgeführt. Es wird angenommen, dass die Verteilungsfunktion stationär ist und keine Gradienten auftreten. Das ist gleichbedeutend mit $f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{k})$, wodurch die ersten beiden Terme der linken Seite in Gleichung (3.11) entfallen. Für die Vereinfachung des Stoß-Terms wird die sogenannte Relaxationszeitnäherung durchgeführt [130]. Dabei werden die Stöße als isotrope und elastische Streuprozesse betrachtet und die Verteilungsfunktion kehrt nach einem Stoß exponentiell mit der Abklingzeit $\tau(\vec{k})$ in das Gleichgewicht zurück. Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Energie wird an dieser Stelle vernachlässigt. Weiterhin kann für schwache Felder die Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion $f(\vec{k})$ als Summe der Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f_0(\vec{k})$ und einem Term $f_1(\vec{k})$ dargestellt werden, wobei $f_1(\vec{k})$ klein gegen $f_0(\vec{k})$ ist und sich nur linear mit externen Feldern ändert. Unter Anwesenheit elektromagnetischer Felder mit der elektrischen Feldstärke \vec{E} und der magnetischen Flussdichte \vec{B} wirkt auf die Ladungsträger die Lorentz-Kraft $\vec{F}_L = -e (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$. Mit diesen Annahmen vereinfacht sich die Gleichung (3.11) zu:

$$\left(-\frac{e}{\hbar}\right) \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = -\frac{f_1(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (3.12)$$

Diese Gleichung kann nach der unbekannten Differenzfunktion $f_1(\vec{k})$ aufgelöst und iterativ gelöst werden. Nach der Entwicklung bis zur ersten Ordnung, was gleichbedeutend mit $f(\vec{k}) = f_0(\vec{k})$ ist, kann in Verbindung mit den Gleichungen (3.10) der Leitfähigkeitstensor identifiziert werden [131]:

$$\sigma_{ij} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\vec{k}) v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k}) \frac{df_0(\vec{k})}{dW(\vec{k})} d^3k \quad (3.13)$$

Aufgrund des dyadischen Vektorproduktes der Geschwindigkeiten wird $\vec{\sigma}$ zum Tensor. Unter der Annahme einer parabolischen Bandstruktur wurde die Ableitung $\vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) = \hbar \vec{v} df_0(\vec{k})/dW(\vec{k})$ in die Ableitung der Verteilungsfunktion nach der Energie $W(\vec{k})$ umgewandelt. Aus der Gleichung (3.13) kann mit der Gleichgewichtsverteilungsfunktion und der Bandstruktur der Leitfähigkeitstensor berechnet werden. Dieses sehr allgemein anwendbare Ergebnis wird unter der Vo-

raussetzung eines freien Elektronengases, welches der Fermi-Dirac-Verteilung unterliegt, für ein isotropes Medium wieder auf ein mit der Drude-Theorie vergleichbares Ergebnis reduziert. Während bei der Drude-Theorie die Relaxationszeit τ konstant ist, wird in Gleichung (3.14) der Mittelwert $\langle \tau \rangle$ gebildet und damit die Beweglichkeit μ der Ladungsträger eingeführt. Die Mittelung der Relaxationszeit ist notwendig, da die Fermi-Dirac-Verteilung für Temperaturen über 0 K keine Stufenfunktion mehr ist

$$\rho = \frac{m^*}{e^2 n} \frac{1}{\langle \tau \rangle} = \frac{1}{en\mu} \quad (3.14)$$

Dabei ist m^* die effektive Masse der Ladungsträger und nur unter der Annahme einer parabolischen Bandstruktur definiert.

Die Entwicklung der Gleichung (3.12) bis zur zweiten Ordnung führt auf Terme, die nicht nur vom elektrischen sondern auch magnetischen Feld abhängen. Analoge Betrachtungen ergeben die Nichtdiagonalelemente ρ_H des Widerstandstensors:

$$\rho_H = \frac{1}{en} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} B = \frac{r_H}{en} B = -R_H B \quad (3.15)$$

Die Mittelungen über die Relaxationszeit werden im Hall-Faktor r_H zusammengefasst. Dieser liegt zwischen 1 und 2 und kann für bestimmte Streuprozesse explizit berechnet werden [118]. Nach einem Vergleich mit den experimentell zugänglichen Größen wird der Hall-Koeffizient R_H eingeführt, welcher mit Gleichung (3.7) experimentell bestimmt wird. Abhängig vom Ladungsträgertyp ist R_H entweder negativ (Elektronen) oder positiv (Löcher).

Das Ergebnis der mikroskopischen Betrachtungen zum Ladungsträgertransport ermöglicht nach Gleichung (3.15) die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration aus dem Hall-Koeffizienten, falls sich der Ladungsträgertransport in Einbandmodell beschreiben lässt und der Hall-Faktor bekannt ist. In Kombination mit Gleichung (3.14) kann auf die Beweglichkeit der Ladungsträger geschlossen werden.

Wenn die in der Herleitung angenommenen Näherungen aufgrund einer komplexen Bandstruktur oder inhomogenen bzw. amorphen Medien nicht mehr zutreffen, kann sich die Aussagekraft des gemessenen Hall-Koeffizienten abschwächen [132]. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Energiebänder sehr schmal sind ($\Delta E < kT$). Die Ladungsträger sind dann nicht mehr in einem Tal der Bandstruktur lokalisiert und es treten sowohl positive als auch negative effektive Massen mit gleicher Wichtung auf. Der Hall-Koeffizient kann dann bei bestimmten Gittertypen mit drei nächsten Nachbarn (z. B. hexagonales Gitter) unabhängig von der Ladungsträgerart negativ werden und es existiert ein temperaturabhängiger Vorfaktor [133]. Andere Rechnungen zeigen, dass in amorphen Metallen das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten durch die Ableitung der Zustandsdichte, d.h. deren Dispersionsrelation und nicht vom Ladungsträgertyp bestimmt wird

[134]. Hopping Leitfähigkeit tritt auf, wenn es typischerweise bei tiefen Temperaturen zur Lokalisierung der Ladungsträger im Kristall kommt. In diesem Regime ergibt sich ein zusätzlicher Vorfaktor, welcher den Absolutwert des Ergebnisses ändert [133]. Der Einfluss metallischer Ausscheidungen im Halbleitermaterial auf das Ergebnis der Hall-Messung kann auf Grundlage der effektiven Medium Theorie erfolgen [135].

In allen beschriebenen Fällen bleibt jedoch die inverse Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten von der Ladungsträgerdichte erhalten. Eine detaillierte Betrachtung, welche Näherungen für das vorliegende Materialsystem nicht mehr zutreffen und eine entsprechende Abschätzung der resultierenden Vorfaktoren des Hall-Koeffizienten ist kaum möglich. Deshalb sind alle in der Arbeit angegebenen Ladungsträgerflächendichten n_{sq} (Elektronen) oder p_{sq} (Löcher) sogenannte Hall-Ladungsträgerdichten, die sich aus $n_H = B/(e\rho_H) = -r_H/(eR_H)$ oder $p_H = r_H/(eR_H)$ für $r_H = 1$ ergeben und somit der einfachen Interpretation des Drude-Modells entsprechen [118, 123].

Die Messung des Hall-Effekts ergibt nach Gleichung (3.6) den Schichtwiderstand $R_{Schicht}$ und nach Gleichung (3.7) den Schichthallkoeffizient. Da die genaue Dicke der leitfähigen Schicht nicht bekannt ist und die Ladungsträgerverteilung über die Schichttiefe variieren kann, werden später häufig nur der Schichtwiderstand bzw. die Ladungsträgerflächendichten n_{sq} oder p_{sq} angegeben. Der spezifische Widerstand bzw. die mittleren Volumenladungsträgerdichten ergeben sich nach der Multiplikation bzw. Division mit der Schichtdicke.

Kapitel 4

Gallium-implantiertes Silizium

Obwohl die vorliegende Arbeit zu einer Erweiterung des Verständnisses der Eigenschaften von Gallium-dotiertem Germanium beitragen soll, wird an dieser Stelle zunächst auf Gallium-implantiertes Silizium eingegangen. Ein Grund ist, dass Gallium und Germanium benachbarte Elemente im Periodensystem sind und deshalb, wie im Kapitel 3 bereits dargestellt, in strukturellen Untersuchungen nur schwer unterschieden werden können. Ein umfassendes Verständnis der ablaufenden Prozesse erfordert aber eine detaillierte Strukturaufklärung. Für Gallium in Silizium ist dieses Problem wesentlich weniger ausgeprägt. Aufgrund der im Vergleich mit Germanium 10-mal kleineren Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in Silizium ist die Bildung von Galliumausscheidungen deutlich höher [21, 97]. Nachteilig ist, dass Gallium-dotiertes Silizium bisher nicht supraleitend wurde und somit kein direkter Vergleich von supraleitenden Ausscheidungen und Supraleitung durch Dotierung erfolgen kann. Aus diesem Grund müssen die erzielten Resultate im nächsten Kapitel auf Gallium-dotiertes Germanium übertragen werden. Um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen, erfolgt auch bei den Siliziumsubstraten die Implantation durch eine dünne SiO_2 - oder Si_3N_4 -Deckschicht.

4.1. Struktur nach der Implantation

Um das Rekristallisationsverhalten und die Umverteilung des Galliums infolge der Ausheilung richtig beurteilen zu können, soll an dieser Stelle zunächst die Struktur der Schicht nach der Implantation analysiert werden. Dieser Zustand wird im Folgenden als „as-implanted“ bezeichnet.

In Abbildung 14 sind die RBS-Spektren der Schichten im „as-implanted“ Zustand dargestellt. Ein Vergleich der „random“ und kanalisierten Spektren zeigt die Elementkanten von Gallium, Silizium und Sauerstoff sowie das Schadensprofil im Silizium. Diese Differenzierung ist möglich, da Elementpeaks sowohl im „random“ als auch im kanalisierten Spektrum auftreten. In den Messungen berührt der Silizium-Schadenspeak im kanalisierten Spektrum das „random“ Niveau. Wie in Kapitel 3.1.1. diskutiert wurde, ist die bei der Implantation in der Schicht deponierte Energie groß genug, um eine vollständige Amorphisierung zu erreichen. Der angegebene Tiefenmaßstab ist nur für Silizium gültig. Von der Gesamtbreite des Schadenpeaks muss noch die Dicke des an der Oberfläche befindlichen SiO_2 subtrahiert werden. Der Sauerstoff im SiO_2 erzeugt die Stufe in der Flanke des Schadenpeaks bei Kanal 430 – 445.

Für die geringe Gallium-Dosis ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) ergibt sich eine amorphe Schichtdicke von 80 nm. Das Verdoppeln der Dosis auf $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ erhöht die Dicke der amorphen Schicht auf 100 nm. Direkt im Anschluss an den Schadenspeak zeichnet sich im Spektrum noch eine weitere Stufe ab. Die Ausbeute der gestreuten He-Ionen ist in diesem Bereich höher als im kanalisierten Substrat, aber deutlich geringer als im „random“ Spektrum. Dies deutet auf einen stark geschädigten Übergangsbereich zwischen amorpher Schicht und kristallinem Substrat. Die einkristalline Struktur ist zwar zerstört, aber eine großkörnige, polykristalline Ordnung ist noch vorhanden.

Die gemessenen Galliumprofile haben die erwartete gaußförmige Verteilung. Simulationen mit RUMP [109] zeigen, dass sich das Maximum der Verteilung wie erwartet rund 30 nm hinter der SiO_2/Si -Grenzfläche befindet. Während der Implantation wird die Dosis durch Stromintegration gemessen. Durch die dabei auftretenden Unsicherheiten kann es zu Dosisabweichungen von bis zu 10 % von den für die Implantation vorgegebenen Werten kommen.

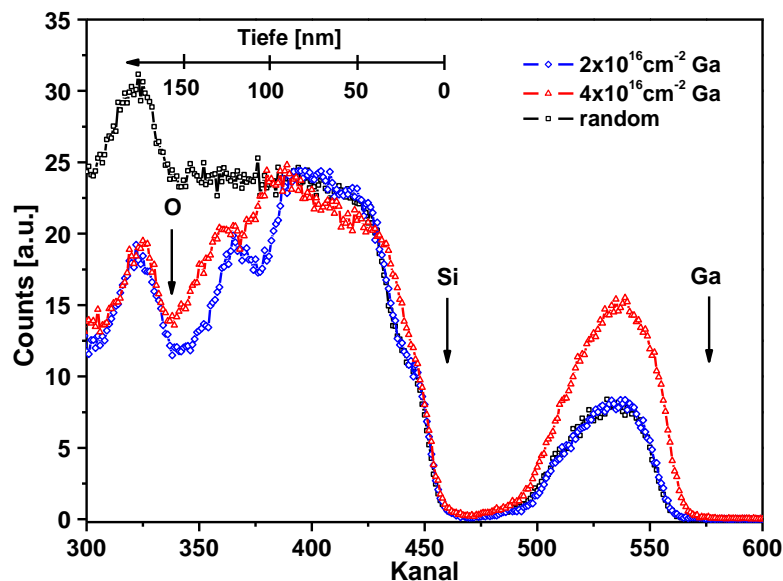


Abb. 14: RBS-Spektren der mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Siliziumschichten im „as-implanted“ Zustand.

Eine detaillierte Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte mit TEM. In Abbildung 15 ist die Struktur einer mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schicht dargestellt. Die implantierte Schicht ist homogen und es sind keine Ausscheidungen zu erkennen. Zur Illustration ist die Galliumverteilung in der 90 nm dicken Schicht mit dargestellt. Aufgrund des in Kapitel 3.1.1. diskutierten Zerstäubens ist die SiO_2 -Deckschicht nach der Implantation nur noch 20 nm dick. Sowohl die SiO_2 -Deckschicht als auch die implantierte Schicht sind amorph und der Kontrast deshalb gering. Die Untersuchungen zeigen eine glatte Grenzfläche zwischen beiden Schichten. Auch der mit RBS detektierte, rund 30 nm breite, stark geschädigte Übergangsbereich zwischen amorpher Schicht und Substrat ist in den TEM-Untersuchungen gut zu erkennen. Die Rauigkeit dieser

Grenzfläche entspricht mit rund 5 nm der typischen Kristallgröße des geschädigten Übergangsbereiches.

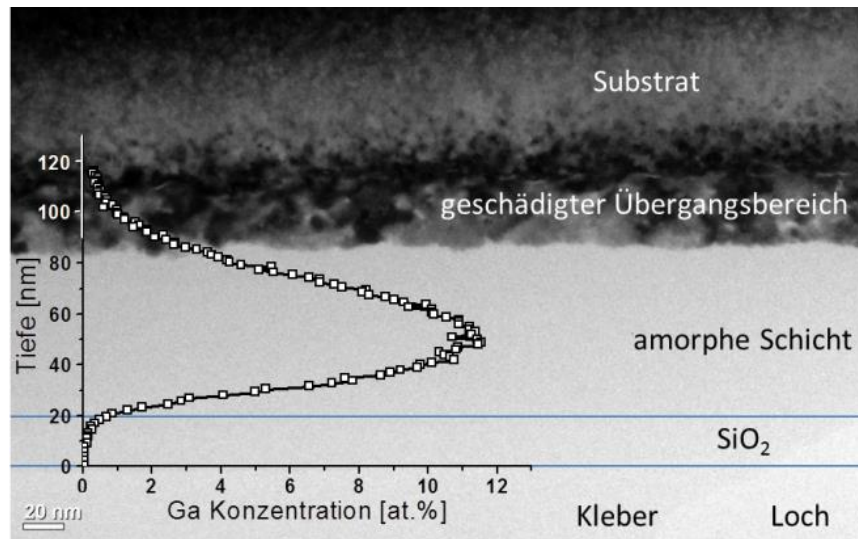


Abb. 15: Mit TEM aufgenommene Schichtstruktur der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Siliziumschichten. Die aus den RBS-Messungen ermittelte Galliumverteilung ist mit dargestellt.

4.2. Mikrostruktur nach der Ausheilung

Im Folgenden sollen die strukturellen Veränderungen der implantierten Schichten nach der Kurzzeitausheilung analysiert werden. Bevor der Einfluss ausgewählter Präparationsparameter auf das Galliumprofil untersucht wird, werden zunächst grundsätzliche Zusammenhänge am Beispiel von RTA ausgeheilten Schichten dargestellt. Es wurden Temperaturen von 500°C bis 1000°C und eine Ausheilzeit von 60 Sekunden verwendet.

4.2.1. Kristallstruktur

Die Temperaturabhängigkeit des Rekristallisationsverhaltens kann bei den hier untersuchten Schichten in zwei Ausheilregime unterteilt werden. Wie aus den in Abbildungen 16 und 17 dargestellten RBS-Messungen hervorgeht, ändert sich der Schadenspeak bis zu einer Ausheiltemperatur von 700°C nicht. Bei 800°C reduziert sich die Rückstreurate lediglich im geschädigten Übergangsbereich. Ab 900°C sind die Schichten einkristallin und es wird nur noch an der Oberfläche ein Schadenspeak beobachtet. Dieser kann der amorphen SiO₂-Deckschicht zugeordnet werden. Die polykristalline Struktur erklärt das erhöhte Signal im vorher stark geschädigten Übergangsbereich. Dort wird eine höhere Dichte an Restschäden erwartet.

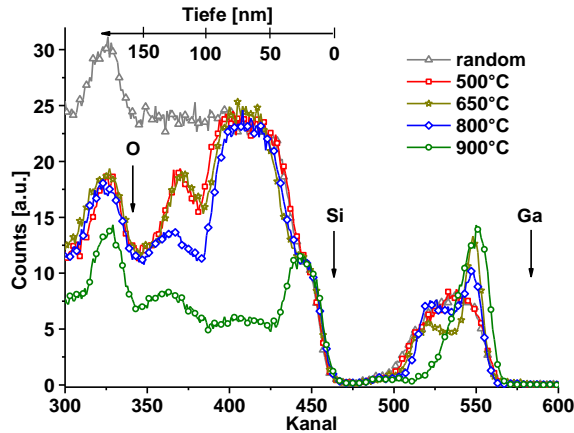


Abb. 16: RBS-Spektren der mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten nach der 60 Sekunden RTA-Ausheilung.

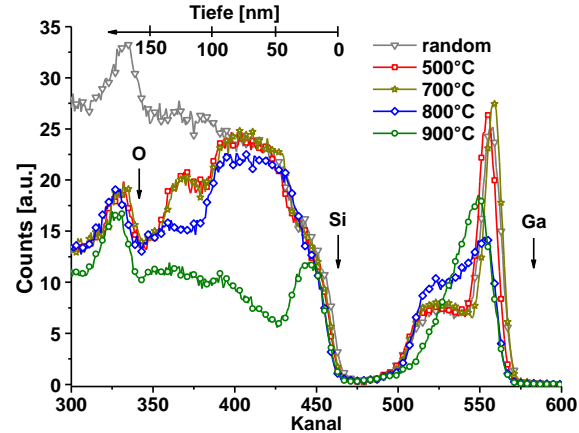


Abb. 17: RBS-Spektren der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten nach der 60 Sekunden RTA-Ausheilung.

Wie in Kapitel 3.2.1. bereits beschrieben, kann mit RBS ein amorpher und ein nanokristalliner Zustand nicht unterschieden werden. Es ist bekannt, dass amorphes Silizium bei Temperaturen oberhalb von 500°C nicht stabil ist und kristallisiert [106, 107, 136, 137]. Nach den in der Literatur verfügbaren Untersuchungen wird eine polykristalline Struktur erwartet (siehe Kap. 3.1.2.). Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Schichten bis zu einer Temperatur von 800°C polykristallin sind und erst bei höheren Ausheiltemperaturen einkristallin. Dies ist ungewöhnlich, da üblicherweise bei kleinen Ausheiltemperaturen Festphasenepitaxie (SPE) und bei hohen Temperaturen zufällige Keimbildung mit anschließendem Kornwachstum beobachtet wird. Aus der Literatur ist nicht bekannt, dass es schon einmal gelungen ist, aus mit hohen Galliumdosen implantiertem Silizium einkristalline Schichten zu erzeugen. Es bleibt die Frage, wie das ungewöhnliche Kristallisationsverhalten von Gallium-implantiertem Silizium erklärt werden kann. Normalerweise erhöhen elektrisch aktive Dotanden die SPE-Rate und unterdrücken damit die Polykristallisation [106, 138]. Allerdings wurde für Indium implantiertes Silizium ein ähnliches Verhalten wie für das hier untersuchte Gallium beobachtet [105, 139].

Bei der Analyse des Rekristallisationsverhaltens muss beachtet werden, dass sowohl Indium als auch Gallium eine niedrige Schmelztemperatur und einen kleinen Diffusionskoeffizienten in Silizium haben. Weiterhin bestehen die Eutektika mit Silizium aus nahezu reinem Gallium bzw. Indium [140]. Aufgrund dessen kann ein bereits für Indium diskutiertes Modell auf Gallium übertragen werden. Die implantierten Schichten scheinen homogen, aber dennoch gibt es statistische Fluktuationen in der lokalen Galliumkonzentration. In Gebieten mit einer sehr hohen Galliumkonzentration wird die Schmelztemperatur signifikant verringert und kann unter die Ausheiltemperatur sinken. Es könnte zur Bildung von flüssigen Bereichen kommen, welche die Epitaxie stören und Keime für die Polykristallisation bilden.

Um zu verstehen, warum die Schichten ab 900°C einkristallin sind, muss man sich die exponentielle Abhängigkeit der Geschwindigkeit v der Epitaxiefront von der Temperatur T verdeutlichen. Für reines Silizium kann v aus Gleichung (4.1) berechnet werden (Ref. [106]):

$$v = 3,1 \times 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{2,68 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante. Nach Gleichung (4.1) steigt die SPE-Geschwindigkeit von 10^{-2} nm/s bei 500°C auf 10^4 nm/s bei 900°C an. Einerseits nehmen mit steigender Temperatur die Fluktuationen der Galliumatome zu und somit sollten sich verstärkt Ausscheidungen bilden. Andererseits dauert es eine gewisse Zeit, bis die Gallium-reichen Gebiete schmelzen und die Festphasenepitaxie stören können. Bei Temperaturen ab 900°C scheint dieser Prozess zur Bildung von Ausscheidungen langsamer zu sein, als die Festphasenepitaxie. Dieses Ergebnis wird auch von den später diskutierten Ergebnissen zur Gallium-Umverteilung während der Ausheilung unterstützt. Die Betrachtung der Geschwindigkeit der Festphasenepitaxie ermöglicht auch eine Abschätzung der Zeitskalen auf denen die einzelnen Prozesse ablaufen müssen. Bei 800°C ergibt sich $v = 8 \times 10^3$ nm/s und die Schichten sind noch polykristallin. Eine vollständige SPE der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und 100 nm dicken Schicht würde nach dieser Formel 12,5 ms dauern. Ab einer Ausheiltemperatur von 900°C ist die SPE bereits nach höchstens 10 ms abgeschlossen und die Schicht ist einkristallin. Für die Bildung von Ausscheidungen, welche eine polykristalline Schichtstruktur verursachen, werden nach diesen Abschätzungen mehr als 10 ms benötigt. Auch wenn die in Gleichung (4.1) gefundene Abhängigkeit für reines Silizium gilt, zeigt sie dennoch die korrekte Größenordnung des für die Rekristallisation relevanten Zeitfensters. Wie später noch experimentell gezeigt wird, ist die Polykristallisation bereits nach einigen 10 ms vollständig abgelaufen.

Um das Modell zur Erklärung des Rekristallisationsverhaltens zu überprüfen, wurden an ausgewählten Proben TEM-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 18 ist der Querschnitt einer mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 650°C ausgeheilten Probe dargestellt. Im Vergleich zum in Kap. 4.1 diskutierten as-implanted Zustand hat sich die Struktur des geschädigten Übergangsbereiches zwischen implantierter Schicht und Substrat nicht geändert.

In der implantierten Schicht sind nach der Ausheilung zufällig verteilte, dunklere Bereiche zu erkennen. Untersuchungen mit Hochauflösung zeigen, dass es sich dabei um amorphe Ausscheidungen und bei den hellen Gebieten um 10 – 20 nm große kristalline Körner handelt. Die Gitterparameter der Kristallite entsprechen denen von Silizium. Es konnten keine kristallinen Galliumausscheidungen nachgewiesen werden. Eine Analyse der Zusammensetzung der amorphen Gebiete ist diffizil. Das zur Verfügung stehende TEM bietet die Möglichkeit der EDX-Analyse. Allerdings hat der Anregungsstrahl einen Durchmesser von mehr als 5 nm und kann nur schwer auf die kleinen amorphen Gebiete fokussiert werden. Daher muss beachtet werden, dass die umliegende Matrix das Ergebnis verfälschen kann. An der Grenzfläche zwischen dem im-

plantierten Silizium und der SiO₂-Deckschicht befindet sich ein dichtes Band von Ausscheidungen. Deshalb wurde ein Bereich nahe der Grenzfläche (Punkt 1) und eine tiefer in der Schicht liegende Stelle (Punkt 2) analysiert. Die Spektren sind in Abbildung 18 dargestellt. Ungeachtet der erwähnten Probleme ergibt die Analyse der Ausscheidungen an der Grenzfläche eine Zusammensetzung von 21 at.% Gallium, 15 at.% Sauerstoff und 64 at.% Silizium. Im Punkt 2 sinkt die Galliumkonzentration in den amorphen Bereichen auf 3 at.% und der Siliziumanteil steigt auf 94 at.%. Infolge des Ionenstrahlmischens ist der Sauerstoff an der SiO₂/Si-Grenzfläche lokalisiert und die Sauerstoffkonzentration sinkt in den tiefen Bereichen auf 3 at.%. Somit handelt es sich bei den dunklen Gebieten in Abbildung 18 um amorphe, Gallium-reiche Ausscheidungen. Obwohl das Phasendiagramm ein Eutektikum aus nahezu reinem Gallium favorisiert [140], zeigen die Analysen, dass es sich vielmehr um ein Gemisch aus Gallium, Silizium und Sauerstoff handelt. Die Ergebnisse der TEM-Analysen stützen somit das Modell der Polykristallisation infolge Gallium-reicher Ausscheidungen.

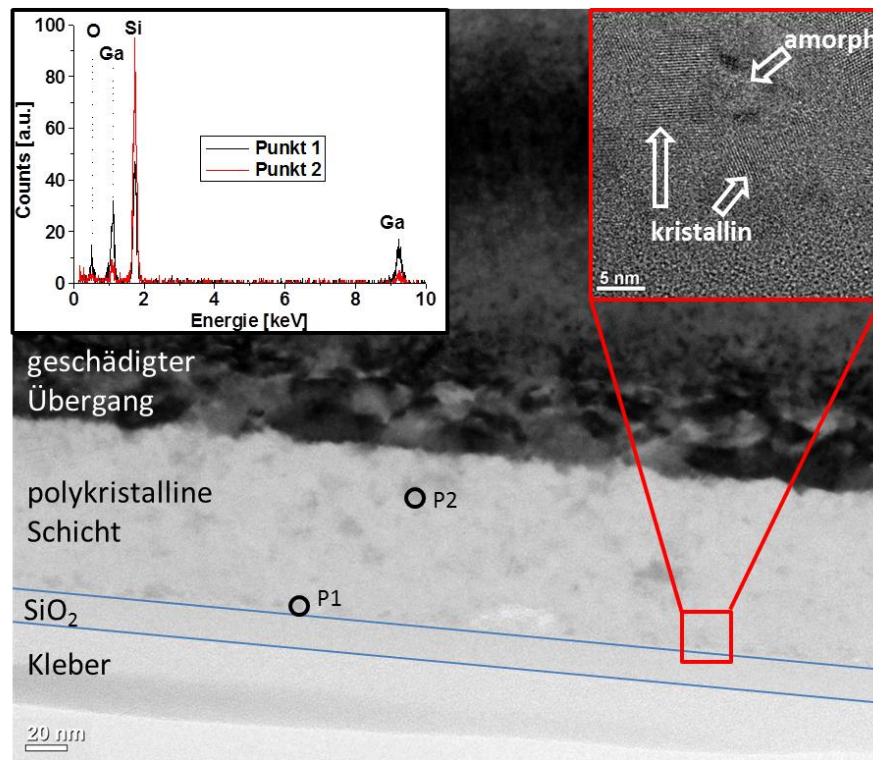


Abb. 18: TEM der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Siliziumschicht nach der Ausheilung bei 650°C. Die EDX-Analysen an den Punkten P1 und P2 sind im Bild mit eingefügt. Im Ausschnitt rechts oben ist ein Gebiet an der SiO₂/Si-Grenzfläche vergrößert dargestellt. Die kristallinen Körner und amorphen Ausscheidungen sind gut zu erkennen.

4.2.2. Galliumverteilung

Wie in Abschnitt 4.1 dargestellt, sind die Galliumprofile nach der Implantation für beide untersuchten Dosen in guter Übereinstimmung mit der theoretisch angenommenen Gauß-Verteilung. Neben dem im letzten Absatz besprochenen Rekristallisationsverhalten der nach der Implantation amorphen Schicht ist die Umverteilung der Dotanden während der Ausheilung von zentralem Interesse. Bei einer Ausheiltemperatur von 800°C ändert sich nicht nur die Kristallstruktur grundlegend, sondern auch das Umverteilungsverhalten des implantierten Galliums. Aus diesem Grund werden die Temperaturregime ober- und unterhalb von 800°C getrennt betrachtet.

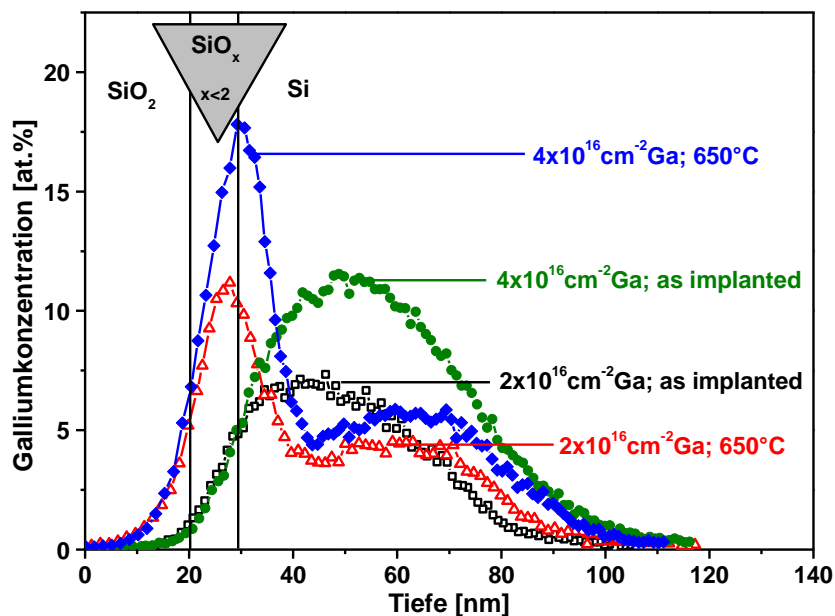


Abb. 19: Mit RUMP aus den RBS-Messungen simulierte Galliumverteilung in den Schichten nach der Implantation sowie nach der Ausheilung für 60 sec bei 650°C.

Die in den Abbildungen 16 und 17 dargestellten RBS-Ergebnisse zeigen für beide implantierte Galliumdosen eine deutliche Umverteilung. Die Ausbildung eines Doppelpeaks ist besonders bei den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten zu erkennen. An der zum Substrat hin abfallenden Flanke wird eine leicht überhöhte Galliumkonzentration gemessen und in der Tiefe des Implantationsmaximums entsteht nach der Ausheilung bis 700°C ein Minimum in der Galliumverteilung. Die TEM-Analysen zeigen in diesem Gebiet auch eine geringere Dichte an amorphen Ausscheidungen. An der SiO_2/Si -Grenzfläche ist ein deutlicher Peak zu erkennen, welcher gut mit dem in TEM an der Grenzfläche beobachteten Band aus amorphen Ausscheidungen übereinstimmt. Nach der Ausheilung der mit 2 und $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Schichten unterscheiden sich die Galliumkonzentrationen im zentralen Bereich der Schicht nur wenig. Aus den in Abbildung 19 dargestellten Simulationen der Galliumprofile geht hervor, dass die Gallium-

konzentration in der Schicht 4 – 6 at.% beträgt und somit deutlich über der Löslichkeit von 0,1 at.% liegt [97]. An der Grenzfläche steigt die Galliumkonzentration auf 18 at.% ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bzw. 11 at.% ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Wie in den TEM- und EDX-Untersuchung deutlich geworden ist, handelt es sich an der SiO_2/Si -Grenzfläche um ein Band aus amorphen Ausscheidungen, welche sowohl Gallium als auch Silizium und Sauerstoff enthalten. Aus diesem Grund muss in den RBS-Simulationen ein SiO_x ($x < 2$) Übergangsbereich berücksichtigt werden.

Der Galliumpeak an der SiO_2/Si -Grenzfläche hat eine Breite von rund 10 nm (siehe Abb. 20) und liegt damit im Bereich der maximal erreichbaren Tiefenauflösung von RBS. Deshalb könnte das gemessene Signal auch von einem schmalen und dafür höheren Galliumpeak hervorgerufen werden. Um die an der SiO_2/Si -Grenzfläche vorhandene Galliumkonzentration zu ermitteln, wurde eine mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierte Schicht vor und nach dem Ätzen der SiO_2 -Deckschicht untersucht. Dafür wurde das SiO_2 mit verdünnter Flusssäure geätzt und, wie aus Abbildung 20 hervorgeht, dabei auch die Gallium-reiche Grenzflächenschicht entfernt. Die Galliumdosis sinkt von $3,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ vor dem Ätzen auf $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ nach dem Entfernen der Grenzflächenschicht. Aus der Differenz ergibt sich eine an der Grenzfläche konzentrierte Galliumdosis von $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Wird dies mit der atomaren Dichte von Gallium ($5,1 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$) verglichen, entspricht das einer 2,7 nm dicken Galliumschicht. Die TEM-Untersuchungen haben aber gezeigt, dass es sich um ein rund 10 nm breites Band aus Gallium-reichen Ausscheidungen handelt. Dennoch zeigt der Versuch, dass nahezu die Hälfte des implantierten Galliums an der Grenzfläche konzentriert ist. Generell wirken Grenzflächen bei der Diffusion von Dotanden als Senken und somit sind die beobachteten Galliumprofile nicht ungewöhnlich.

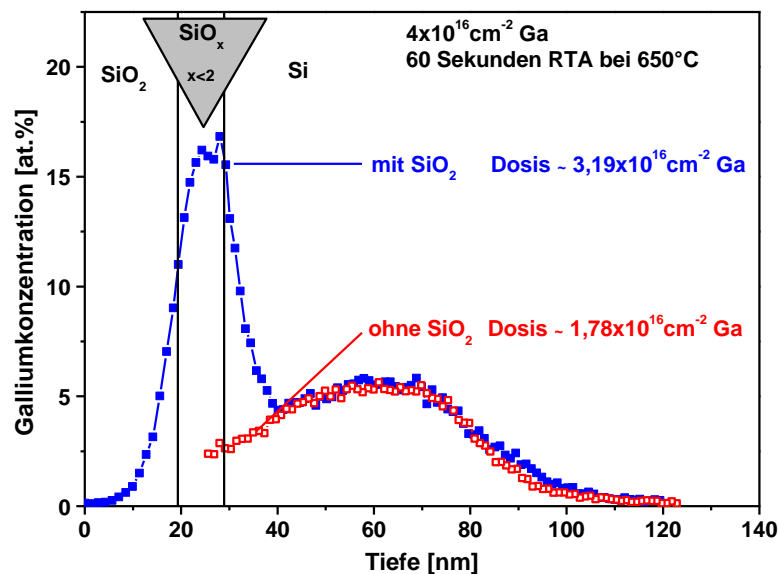


Abb. 20: Galliumverteilung einer mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 650°C ausgeheilten Schicht vor und nach dem Ätzen der SiO_2 -Schutzschicht. Die Tiefenskala nach dem Ätzen ist zur besseren Vergleichbarkeit um die Dicke der SiO_2 -Schicht verschoben.

Energiegefiltertes TEM ist eine Methode, um die mikroskopische Elementverteilung in den mit Gallium-implantierten Schichten zu analysieren. Dafür werden Absorptionskanten und / oder Plasmonenmoden im Energieverlustspektrum der Elektronen verwendet. Für die Untersuchung von Gallium in Silizium besteht jedoch das Problem, dass sich die Absorptionskanten beider Elemente bei niedrigen Energien überlagern und der Detektor für höherenergetische Kanten nicht mehr empfindlich ist. Aus diesem Grund wird für den indirekten Nachweis der Galliumverteilung die $L_{2,3}$ -Absorptionskante von Silizium bei 99 eV verwendet. In Abbildung 21 sind die Ergebnisse der mit 500°C bzw. 700°C ausgeheilten Schichten in Falschfarben dargestellt. In der Darstellung bedeutet orange eine hohe und blau eine niedrige Siliziumkonzentration. An der SiO_2/Si -Grenzfläche ist infolge einer hohen Gallium- und Sauerstoffkonzentration nur wenig Silizium vorhanden. Nach der Ausheilung bei 700°C ist an der Grenzfläche im Vergleich mit der bei 500°C ausgeheilten Probe eine breitere durchgehende siliziumarme Schicht zu erkennen. Tiefer in der Schicht befinden sich ebenfalls siliziumarme Bereiche, deren Größe und Verteilung gut mit den in Abschnitt 4.2.1. diskutierten amorphen Gallium-reichen Ausscheidungen übereinstimmt. In Abschnitt 4.2.3. werden noch verschiedene Einflussfaktoren auf das Umverteilungsverhalten des implantierten Galliums untersucht. Deshalb wird an dieser Stelle auf eine umfassende Diskussion des Mechanismus der Umverteilung verzichtet.

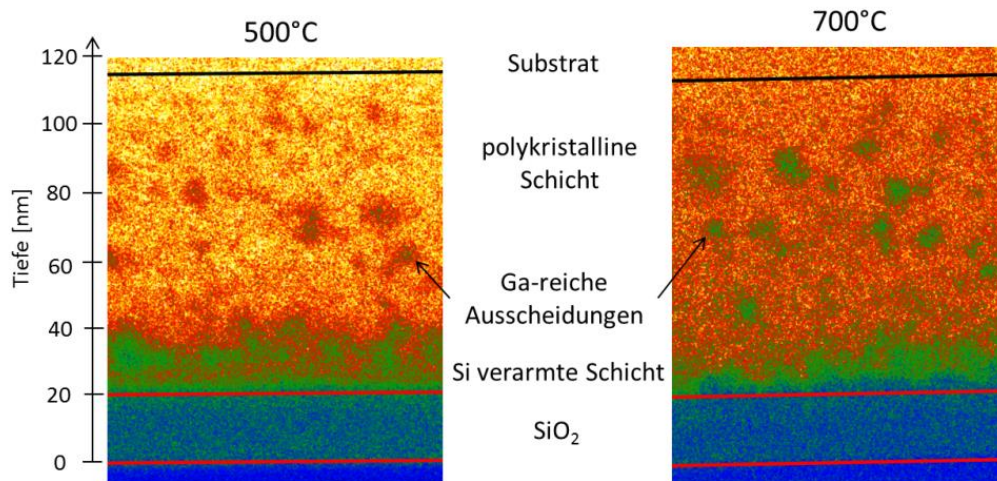


Abb. 21: EFTEM Falschfarbbilder von zwei mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 500°C bzw. 700°C ausgeheilten Schichten. Es wurde die Silizium $L_{2,3}$ -Absorptionskante für die Aufnahmen verwendet. Orange bedeutet einen hohen und blau einen niedrigen Siliziumgehalt.

Ab einer Ausheiltemperatur von 800°C unterscheidet sich die Galliumverteilung von den bei niedrigeren RTA-Temperaturen beobachteten Profilen (vgl. Abb. 16 und 17). Die Konzentration in der implantierten Schicht ist höher und der Grenzflächenpeak kleiner als bei den niedrigen Ausheiltemperaturen. Dies wird zunächst nicht erwartet, da mit höherer Ausheiltemperatur eine verstärkte Diffusion einsetzen sollte. Allerdings wird, wie oben bereits diskutiert, mit der Tempera-

tur auch die Kristallisationsrate erhöht. Daneben muss berücksichtigt werden, dass die Diffusion in amorphen Bereichen und an Korngrenzen aufgrund der Defektstruktur schneller abläuft als in einkristallinem Material [106]. Durch die schnelle Kristallisation scheinen bei 800°C die amorphen Diffusionswege versperrt zu sein, bevor das Gallium an die Grenzfläche gelangt.

Wird mit RTA-Temperaturen von mindestens 900°C gearbeitet, ändert sich nicht nur das Rekristallisationsverhalten, sondern wie aus Abbildung 16 und 17 hervorgeht, auch das Galliumprofil grundlegend. Für die kleine implantierte Dosis von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ diffundiert das Gallium in Richtung der Oberfläche, wobei ein breiter Peak entsteht. Im Gegensatz dazu bleibt für die hohe Dosis ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) das implantierte Profil nahezu erhalten und es wird nur eine geringe Umverteilung beobachtet. Diese Unterschiede können mit Hilfe des Schneepflugeffektes erklärt werden. Der Segregationskoeffizient s beschreibt nach Gleichung (4.2) das Verhältnis aus der Gleichgewichtslöslichkeit in der kristallinen (c_{krist}) und amorphen (c_{amorph}) Phase. Für das Auftreten des Schneepflugeffektes muss folgender Zusammenhang erfüllt sein:

$$s = \frac{c_{\text{krist}}}{c_{\text{amorph}}} < 1 \quad (4.2)$$

Weiterhin muss die Diffusionsgeschwindigkeit der Dotanden im Bereich der Grenzfläche in der amorphen Phase größer sein als die Geschwindigkeit der Rekristallisationsfront, andernfalls kommt es nicht zu einer Umverteilung der Dotanden. Aziz et al. (Ref. [141]) hat das Modell eines effektiven Segregationskoeffizienten s' entwickelt. In diesem Modell wird $s' = 1$, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der Dotanden wesentlich kleiner wird als die Geschwindigkeit der Rekristallisation und der Schneepflugeffekt deshalb nicht auftritt. Das Modell erklärt die beobachteten Unterschiede in der Galliumverteilung. Wie oben bereits erwähnt, hängt die Rekristallisationsgeschwindigkeit wesentlich von der Konzentration der Dotanden ab. Dementsprechend bewegt sich die Rekristallisationsfront für die hohe Dosis von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ schneller durch die Schicht als für die kleine Dosis. Somit hat das Gallium bei der kleinen Dosis mehr Zeit, um in der Schicht zu diffundieren und es wird eine stärkere Umverteilung beobachtet. Die Rekristallisation ist bei der hohen Dosis bereits abgelaufen noch bevor es zur Umverteilung des Galliums kommt. Nach Makris et al. (Ref. [142]) diffundiert das Gallium in kristallinem Silizium bei 900°C und 60 Sekunden lediglich 3 nm. Somit kann die Umverteilung nach Abschluss der Rekristallisation vernachlässigt werden. Da das Galliumprofil im kanalisierten und „random“ Spektrum im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ist, befindet sich ein Großteil des Galliums auch nach der Kristallisation auf Zwischengitterplätzen und ist dadurch nicht elektrisch aktiv.

4.2.3. Mechanismus der Galliumumverteilung bei niedrigen RTA-Temperaturen

Im letzten Abschnitt konnte die nach der Ausheilung mit mindestens 900°C gefundene Galliumverteilung auf Grundlage des Schneepflugeffekts erklärt werden. Dennoch ist die Frage offen geblieben, welcher Mechanismus zur Ausbildung des Galliumpeaks an der SiO₂/Si-Grenzfläche bei Ausheiltemperaturen zwischen 500°C und 700°C führt.

Wie die in Abschnitt 4.2.1. diskutierten Ergebnisse bereits nahegelegt haben, sollte die Umverteilung des Galliums auf einer Zeitskala von wenigen Millisekunden ablaufen. Die in Abschnitt 3.1.2. vorgestellte Blitzlampenausheilung bietet die Möglichkeit, die Schichten nur für sehr kurze Zeitintervalle zu heizen. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde ein 20 ms langer Puls verwendet und deshalb wird die maximale Temperatur nur für eine kurze Zeit erreicht. Aus den verwendeten Energiedichten von 34 J/cm² bis 55 J/cm² können die Temperaturen auf der Siliziumoberfläche abgeschätzt werden. Allerdings sind die so bestimmten Temperaturen von 500°C bis 800°C nur bedingt mit den pyrometrisch gemessenen Temperaturen der RTA-Ausheilung vergleichbar [102]. Bei der verwendeten Anlage können Oberflächentemperaturen über 800°C nur durch das Vorheizen der Schichten auf z. B. 500°C erreicht werden. Das Vorheizen der Proben dauert bis zu 60 Sekunden, was mit einer RTA-Ausheilung vergleichbar ist und deshalb nicht genutzt werden kann. In Abbildung 22 sind die RBS-Spektren der Schichten nach der Ausheilung dargestellt.

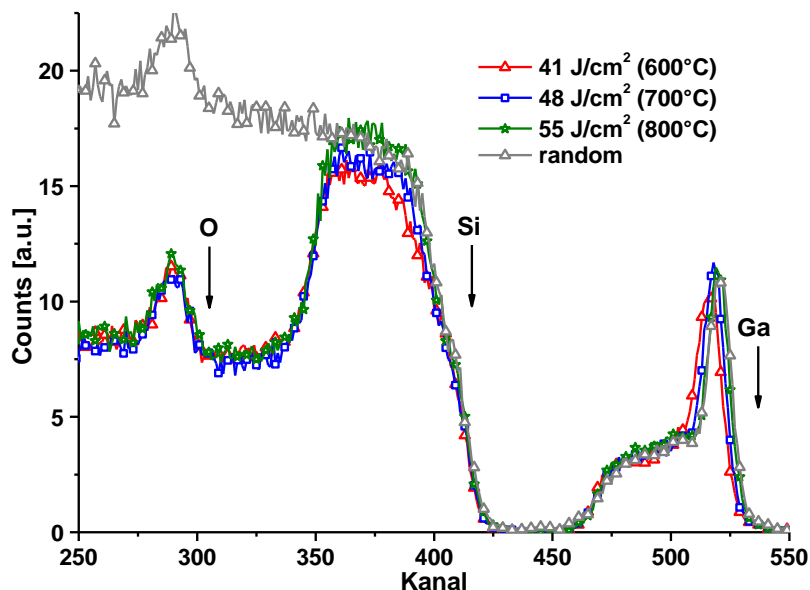


Abb. 22: RBS-Spektren der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und mittels Blitzlampe ausgeheilten Siliziumschichten.

Es ist gut zu erkennen, dass sich bereits nach dieser kurzen Ausheilzeit ein Galliumpeak an der SiO₂/Si-Grenzfläche gebildet hat. Das Verhältnis aus der Höhe des Gallium- und des Silizi-

umpeaks ist jedoch geringer als nach der 60 Sekunden RTA-Ausheilung (vgl. Abb. 17), was auf eine geringere Galliumkonzentration deutet. Die nach Blitzlampenausheilung gemessene Galliumverteilung weist hinter dem Grenzflächenpeak eine Schulter und keine verarmte Zone auf. Dennoch bestätigen diese Untersuchungen die in Abschnitt 4.2.1. abgeschätzte Zeitskala von wenigen Millisekunden, auf der die Umverteilung des Galliums bei RTA-Temperaturen von 500°C bis 700°C abläuft. Da die Diffusionslänge in diesem Temperaturbereich kleiner als 3 nm [142] ist, kann diese schnelle und starke Umverteilung des Galliums durch normale Diffusion nicht erklärt werden. Deshalb wird im Folgenden der Einfluss verschiedener Parameter auf die Galliumverteilung untersucht und so der grundlegende Mechanismus erforscht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich beim Sputtern von Gallium-implantiertem Silizium, zum Beispiel für SIMS-Untersuchungen, eine Gallium-reiche Oberflächenschicht bildet [143]. Ähnliche Effekte werden auch beim reaktiven Ionenätzen (RIE) mit Sauerstoff an vergleichbaren Schichten beobachtet [144]. Die Anreicherung und Stabilisierung des Galliums an der Oberfläche wird auf einen Oxidationsprozess zurückgeführt [145]. In Gallium-implantiertem Silizium mit einer Deckschicht aus natürlichem SiO₂ reichert sich das Gallium bei Temperaturen über 500°C im SiO₂ an [146]. Oberhalb von 500°C reagiert Gallium mit Sauerstoff zu Ga₂O, welches ab 700°C zu Ga₂O₃ + 4 Ga zerfällt [147, 148].

Die strukturellen Untersuchungen haben ergeben, dass die Gallium-reiche Schicht an der Grenzfläche infolge des Ionenstrahlmischens viel Sauerstoff enthält. Das SiO₂ stellt für Gallium auch bei den niedrigen Ausheiltemperaturen keine Diffusionsbarriere dar [149]. Da das Gallium jedoch nicht ausdiffundiert, kann angenommen werden, dass es an der Grenzfläche chemisch gebunden und damit unbeweglich ist. Eine Möglichkeit ist die Stabilisierung infolge der Oxidation des Galliums an der SiO₂/Si-Grenzfläche. Um dies zu analysieren, wurden tiefenabhängige XPS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse der XPS-Messungen an einer Schicht nach der Implantation und nach der Ausheilung dargestellt. Die Deckschicht wurde in 4 nm Schritten mit schweren Xe⁺-Ionen abgetragen und so der Einfluss des Ionenmischens auf das Gallium-Tiefenprofil minimiert.

Für reines Gallium befindet sich der 2p-Peak bei einer Bindungsenergie von 1116 eV. An der SiO₂/Si-Grenzfläche ist der Peak zu höherer Energie von 1119 eV verschoben. Dies entspricht der Bindungsenergie von stabilem Ga₂O₃ und deutet auf eine Oxidation des Galliums hin. Messungen an einer Schicht direkt nach der Implantation belegen, dass ein Teil des Galliums vor der Ausheilung bereits oxidiert vorliegt. Die Untersuchung einer bei 600°C RTA prozessierten Schicht ergibt keinen Hinweis auf eine verstärkte Oxidation nach der Ausheilung, obwohl mit den Messungen eine hohe Sauerstoffkonzentration von bis zu 4 at.% nachgewiesen wurde. Nach den dargestellten Ergebnissen scheint der durch das Ionenstrahlmischen in die Schicht eingebrachte Sauerstoff und ein dadurch hervorgerufener Oxidationsprozess nicht für die Anreicherung des Galliums an der SiO₂/Si-Grenzfläche verantwortlich zu sein.

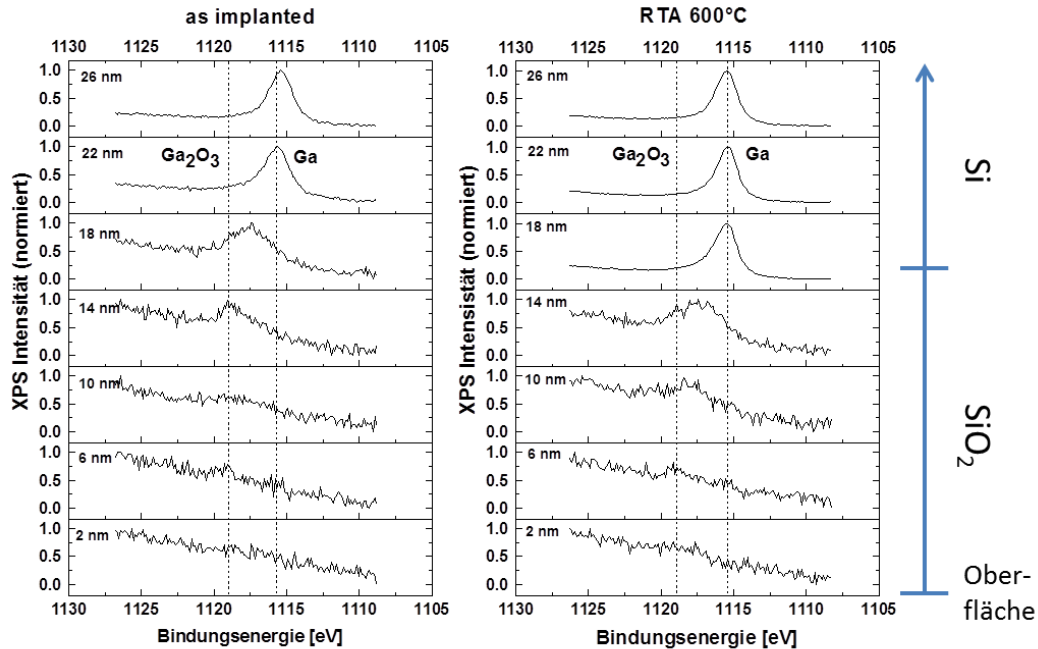


Abb. 23: XPS-Spektren für Gallium in verschiedenen Tiefen einer Gallium-implantierten SiO_2/Si -Schicht nach der Implantation und nach 60 Sekunden RTA-Ausheilung bei 600°C.

In einem nächsten Schritt soll untersucht werden, wie sich das Umverteilungsverhalten des Galliums im Silizium ändert, wenn die Implantation ohne SiO_2 -Deckschicht erfolgt. Um den Einfluss von frei verfügbarem Sauerstoff zu untersuchen, werden die Schichten in inerter Argon- und oxidierender Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. Da die SiO_2 -Deckschicht die Temperatur in der Schicht beeinflussen könnte, erfolgt an einer anderen Probe die Ausheilung mit einer nach der Implantation aufgetragenen SiO_2 -Schutzschicht.

Die Galliumverteilung nach der Ausheilung wurde mit RBS untersucht. Wie bei den in Kapitel 4.2.2. gezeigten Ergebnissen, konnten auch hier bei RTA-Temperaturen von 500°C bis 700°C keine Unterschiede in den Spektren aufgelöst werden. In Abbildung 24 sind beispielhaft die RBS-Spektren nach 60 Sekunden RTA-Ausheilung bei 650°C dargestellt. Keines der Spektren zeigt eine Galliumverteilung, wie sie nach der Implantation durch die SiO_2 -Deckschicht (Abb. 24a) beobachtet wurde. Aus dem gaußförmigen Implantationsprofil entsteht eine kastenförmige Verteilung und es wird weder eine Anreicherung an der Siliziumoberfläche noch ein auflösbarer Dosisverlust beobachtet. Einzig nach der Ausheilung in der Sauerstoffatmosphäre bildet sich ein kleiner Oberflächenpeak. XPS-Untersuchungen zeigen, dass das Gallium in diesem Oberflächenbereich vollständig oxidiert ist. Der Versuch bestätigt, dass die Anwesenheit von freiem Sauerstoff nicht zu einer erhöhten Galliumdiffusion führt.

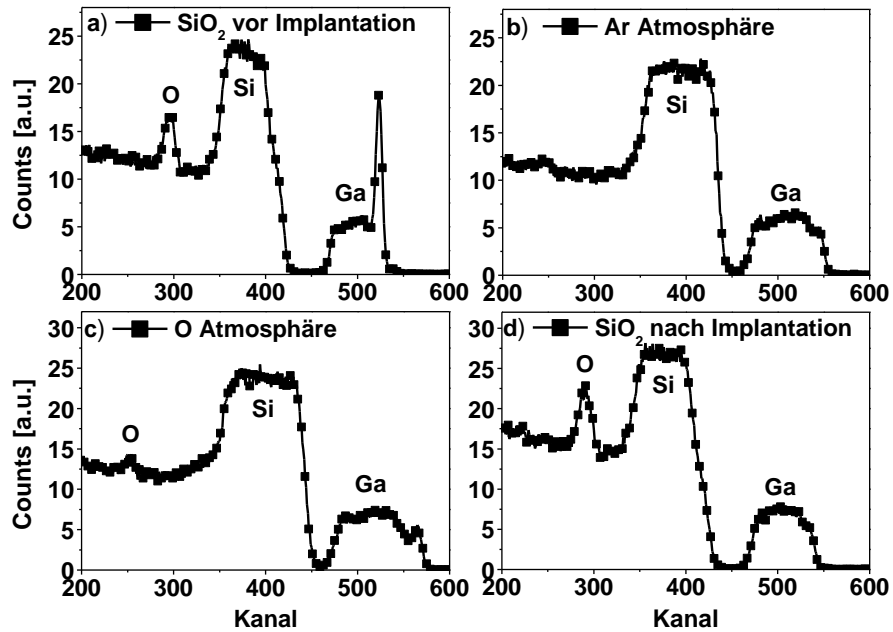


Abb. 24: RBS-Spektren der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und 60 Sekunden bei 650°C RTA ausgeheilten Siliziumschichten. In a) wurde das SiO_2 vor der Implantation aufgebracht. Das in a) beobachtete Galliumprofil lässt sich weder nach Ausheilung in b) Argon oder c) Sauerstoff reproduzieren. (d) Auch eine nachträglich aufgebraute SiO_2 -Schicht bewirkt keine Galliumdiffusion zur Siliziumoberfläche.

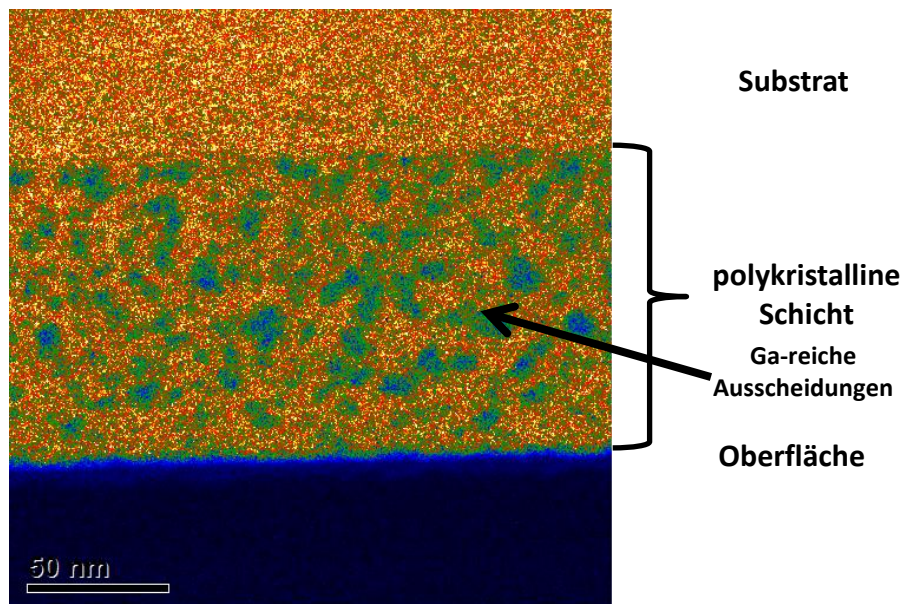


Abb. 25: EFTEM-Aufnahme einer ohne SiO_2 mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 700°C RTA (60 Sekunden, Sauerstoff-Atmosphäre) ausgeheilten Siliziumschicht. Die vermeintliche dünne siliziumarme Schicht an der Oberfläche ist ein Artefakt der Falschfarbendarstellung.

Die nachträglich aufgebraute SiO_2 -Deckschicht hat ebenfalls keinen Einfluss auf die resultierende Galliumverteilung. Einen detaillierteren Einblick in die Verteilung des Galliums in der Schicht gibt die in Abbildung 25 dargestellte EFTEM-Aufnahme einer bei 700°C in Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten Schicht. Es sind zufällig verteilte siliziumarme, also Gallium-reiche Gebiete zu erkennen. Infolge der Darstellung in Falschfarben scheint es an der Oberfläche eine durchgehende siliziumarme Schicht zu geben. Dabei handelt es sich aber um ein Artefakt der Darstellung. Im Vergleich mit der in Abbildung 21 untersuchten Schicht bildet sich keine geschlossene Grenzflächenschicht, es existiert allerdings eine höhere Dichte an Ausscheidungen im implantierten Bereich der Schicht. Somit wird die Anreicherung des Galliums an der SiO_2/Si -Grenzfläche nicht chemisch durch einen Oxidationsprozess getrieben.

Um zu klären, ob das beobachtete Phänomen speziell bei SiO_2 - oder auch bei anderen Deckschichten auftritt, wurden Versuche mit Si_3N_4 -Deckschichten durchgeführt. Vor der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium wurde auf dem Silizium-Wafer mit Plasma gestützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) eine 30 nm dicke Siliziumnitridschicht abgeschieden. Aus den in Abbildung 26 dargestellten RBS-Spektren geht hervor, dass sich nach 60 Sekunden RTA-Ausheilung eine mit den SiO_2 -Deckschichten vergleichbare Galliumverteilung einstellt. Im Gegensatz zur SiO_2 -Deckschicht wird der Grenzflächenpeak mit Erhöhung der Ausheiltemperatur kleiner, was auf eine Ausdiffusion des Galliums hindeutet. Die Experimente zeigen, dass das Vorhandensein einer SiO_2 - oder Si_3N_4 -Deckschicht während der Implantation die Umverteilung des Galliums fördert.

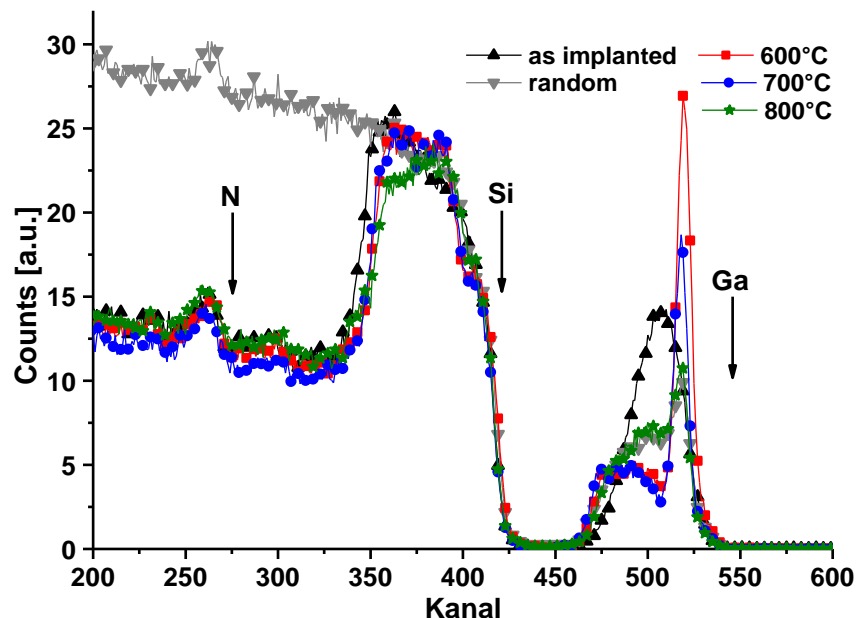


Abb. 26: RBS-Spektren der mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Siliziumschichten mit Si_3N_4 -Deckschicht nach 60 Sekunden RTA-Ausheilung.

Um dieses Verhalten zu verstehen, muss berücksichtigt werden, dass die Diffusion von Dotanden durch Spannungen im Kristall beeinflusst wird [150, 151]. Während der Implantation verringert sich infolge der Amorphisierung die Dichte der implantierten Schicht. Es ist auch bekannt, dass durch Ionenimplantation amorphisiertes Silizium am Beginn der Ausheilung relaxiert [152, 153] und dieser Effekt zu einer verstärkten Diffusion führen kann [154, 155].

Bei der Relaxation kommt es zur Ausheilung von Defekten und einer Reduzierung der Streubreite der Si-Si-Bindungswinkel. Dadurch ändert sich auch die Bindungslänge und die Dichte der amorphen Schicht steigt um 0,1 % an. Bei der Implantation freier Oberflächen werden die Spannungen durch Schwellen oder Fließen des amorphen Siliziums abgebaut [156, 157]. Infolge der SiO_2 - oder Si_3N_4 -Deckschicht könnten die Spannungen in Gallium-implantiertem Silizium erhalten bleiben (siehe Abb. 27). Dadurch baut sich im Wafer ein Spannungsfeld auf, was infolge der geringeren Dichte der amorphen Schicht zu einer negativen Krümmung der Waferoberfläche führt [156, 158, 159, 160, 161]. Dadurch wird die implantierte Schicht an der Grenzfläche zum Substrat verdichtet und an der Grenzfläche zur Deckschicht gedehnt. Während der Ausheilung könnte das dazu führen, dass das Gallium an die Grenzfläche zur Deckschicht gedrückt wird und die Spannungen werden abgebaut. Da unabhängig von der implantierten Dosis in einer Tiefe von 40 – 80 nm nach der Ausheilung eine Galliumkonzentration von 4 – 6 at.% gemessen wurde, scheinen die Spannungen abgebaut zu sein, sobald die Galliumkonzentration in tieferen Bereichen der Schicht auf 4 – 6 at.% gesunken ist.

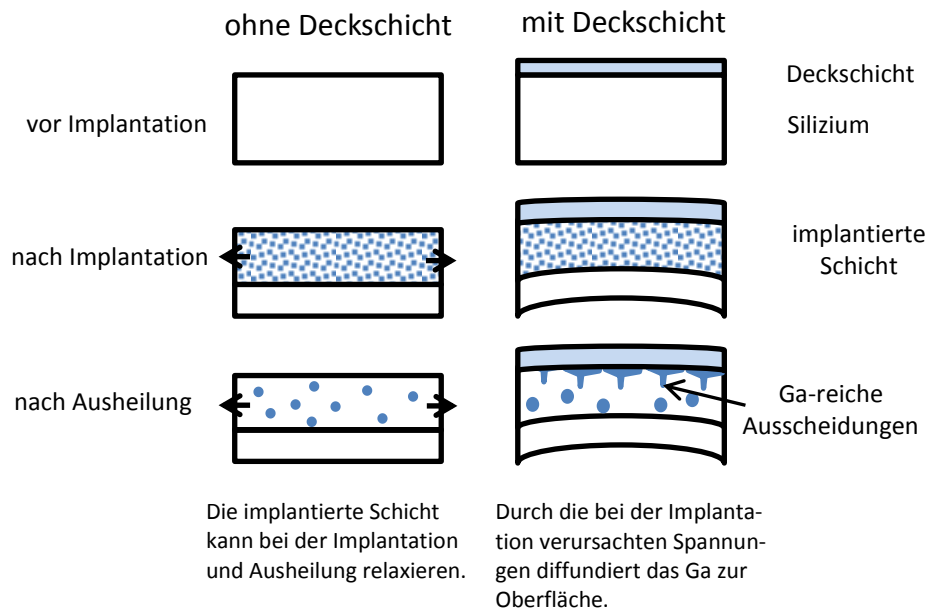


Abb. 27: Schematische Darstellung des Umverteilungsmechanismus nach Implantation mit und ohne Deckschicht.

4.3. Elektrische Eigenschaften und Gallium – Aktivierung

Nachdem die Mikrostruktur der implantierten Schichten ausführlich diskutiert wurde, soll nun auf die elektrischen Eigenschaften eingegangen werden. Abbildung 28 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Schichtwiderstandes für Schichten, die mit $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ oder $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium implantiert und für 60 Sekunden RTA ausgeheilt wurden. Bei den mit $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten Schichten lag die Galliumkonzentration mit rund 5 at.% oberhalb der für den Metall-Isolator-Übergang (MIT) notwendigen kritischen Konzentration von $1,8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ [32]. Dennoch steigt bei der mit 550°C ausgeheilten Probe der elektrische Widerstand mit sinkender Temperatur stark an und es wird bei tiefen Temperaturen kein metallisches Verhalten, d.h. ein temperaturabhängiger Schichtwiderstand, beobachtet. Demzufolge ist nur ein geringer Teil des in der Schicht enthaltenen Galliums im Kristall auf Gitterplätzen eingebaut und elektrisch aktiv. Aufgrund des hohen Widerstandes der implantierten Schicht ist der gemessene Schichtwiderstand die Summe aus dem Widerstand der Schicht und des Substrates (siehe Kap. 3.3.1.). Unterhalb von 10 K wird das Substrat isolierend und somit kann der extrapolierte Widerstand von $> 0,5 \text{ M}\Omega/\text{sq.}$ bei $T < 10 \text{ K}$ der implantierten Schicht zugeordnet werden. Ab einer Ausheiltemperatur von 600°C wird unterhalb von 10 K ein temperaturunabhängiger Schichtwiderstand gemessen. Somit wurde bei diesen Ausheilbedingungen eine elektrisch aktive Galliumkonzentration oberhalb des MIT erreicht. Mit steigender Ausheiltemperatur sinkt der Schichtwiderstand systematisch von $6 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ (bei 10 K) für die bei 600°C ausgeheilte Schicht auf $1 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ (bei 10 K) nach der Ausheilung bei 900°C .

Ein wesentlich komplexeres Bild ergibt sich für die mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten Schichten. Im Gegensatz zu der kleinen Dosis beträgt der Schichtwiderstand nach der Ausheilung bei 550°C lediglich $11 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ und ist nur noch in geringem Maße von der Temperatur abhängig. Mit Erhöhung der RTA-Temperatur auf 700°C sinkt der Widerstand auf rund $1 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ um bei 750°C wieder auf $7,5 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ anzusteigen. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum systematischen Verhalten der mit der kleineren Dosis implantierten Schichten. Auffällig ist, dass die erzielten Schichtwiderstände bei RTA-Temperaturen ab 750°C unabhängig von der implantierten Dosis sind. Die bei RTA-Temperaturen von $600 - 700^\circ\text{C}$ ausgeheilten Schichten zeigen einen zusätzlichen Widerstandsabfall unterhalb von $6 - 7 \text{ K}$. Für die mit 600°C behandelte Schicht sinkt der Schichtwiderstand von $5,3 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ bei 6 K auf $716 \Omega/\text{sq.}$ bei 2,5 K ab. Bei den mit 650°C bzw. 700°C ausgeheilten Schichten ist der Schichtwiderstand unterhalb von 7 K kleiner als die Messgrenze von $40 \mu\Omega$. Wie später noch gezeigt wird, kann dieser Widerstandsabfall einem supraleitenden Zustand zugeordnet werden.

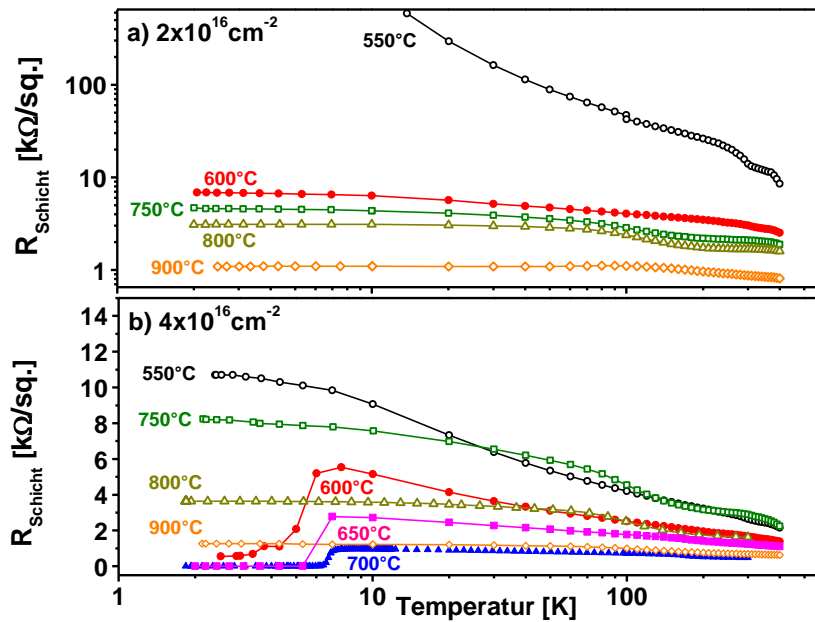


Abb. 28: Temperaturabhängiger Schichtwiderstand R_{Schicht} einiger mit a) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ oder b) $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei verschiedenen Temperaturen für 60 Sekunden RTA ausgeheilten Schichten.

Neben dem Schichtwiderstand ist die aus den Hall-Messungen bestimmte Ladungsträgerkonzentration von Interesse. Abbildung 29 gibt einen Überblick über die bei einer Temperatur von 10 K gemessenen Werte in Abhängigkeit von der RTA-Temperatur. Zum Vergleich ist auch der bei dieser Temperatur gemessene Schichtwiderstand mit dargestellt.

Für die kleine implantierte Galliumdosis von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist die Löcherkonzentration nur schwach von der RTA-Temperatur abhängig und steigt von $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (700°C) auf $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (1000°C) an. Demzufolge wurden bei 1000°C lediglich 2,5 % des implantierten Galliums elektrisch aktiviert. Wenn eine 80 nm dicke homogen dotierte Schicht angenommen wird, ergibt sich eine Ladungsträger-Volumenkonzentration von 2 bis $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Wie oben bereits beschrieben, ist dies mehr als die für den MIT notwendige Konzentration von $1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und erklärt den am Beginn dieses Abschnitts dargestellten temperaturunabhängigen Schichtwiderstand. Dennoch liegt die Volumenkonzentration im Bereich der thermodynamischen Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in Silizium (0,1 at.%). Da nur auf Gitterplätzen eingebaute Dotanden elektrisch aktiv sind, bestätigen die Hall-Messungen die RBS-Ergebnisse und zeigen, dass sich ein Großteil des Galliums auf Zwischengitterplätzen befindet. Die gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen sind nicht höher als bei vergleichbaren Experimenten mit kleineren implantierten Galliumdosen. Aus der Literatur sind Untersuchungen an mit $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Siliziumschichten bekannt [146, 162, 163, 164, 165, 166]. Nach der Ausheilung konnten zum Teil größere Ladungsträgerkonzentrationen von $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $5,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden. Aufgrund der besseren Kristallstruktur steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit in den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten von $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 600°C mit der Ausheiltemperatur

auf höchstens $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 900°C . Dies ist dennoch deutlich weniger als die in einkristallinem Material erreichten $50 - 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [167]. Bei der hohen implantierten Dosis von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist die Ladungsträgerbeweglichkeit mit $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (600°C) bzw. $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (900°C) im Vergleich noch geringer.

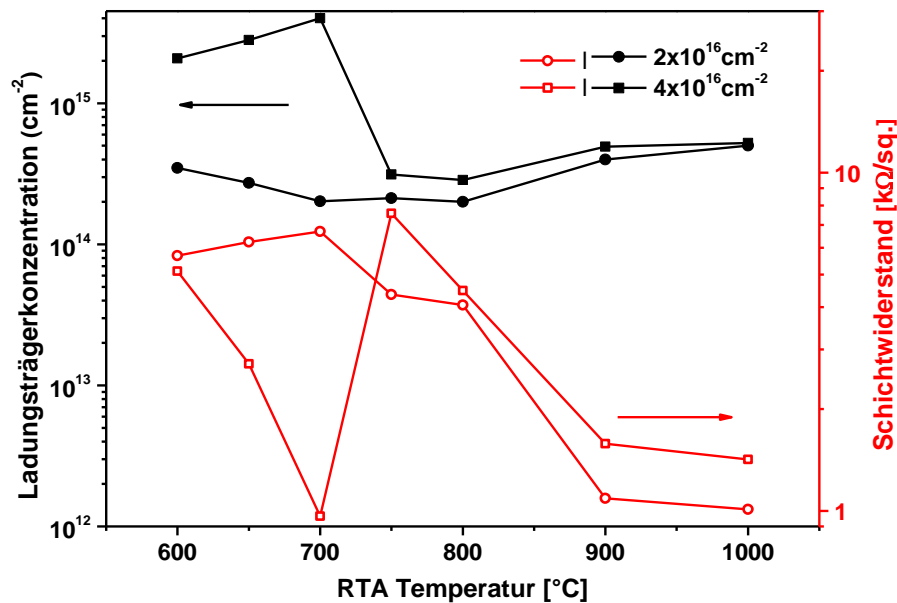


Abb. 29: Übersicht der Ladungsträgerkonzentration und des Schichtwiderstandes für Gallium-implantiertes Silizium in Abhängigkeit von der RTA-Temperatur. Die dargestellten Werte wurden bei einer Temperatur von 10 K gemessen.

Die Ergebnisse der Hall-Messungen an den mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten können ähnlich wie der Schichtwiderstand in RTA-Temperaturen größer und kleiner als 750°C unterschieden werden. Bei der Ausheilung mit weniger als 750°C verhält sich die gemessene Ladungsträgerkonzentration invers zum Widerstand. So wurde bei einer Ausheiltemperatur von 700°C mit $1 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ der niedrigste Schichtwiderstand und mit $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ die höchste Ladungsträgerkonzentration gemessen. Im Gegensatz zu den Ausheiltemperaturen über 700°C ist auch der Unterschied zu den mit der niedrigen Dosis implantierten Schichten signifikant (siehe Abb. 29).

Bei der Interpretation der elektrischen Eigenschaften müssen die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten strukturellen Untersuchungen berücksichtigt werden. Bis zu einer Ausheiltemperatur von 700°C sind die Schichten polykristallin und es bildet sich eine Gallium-reiche Schicht an der SiO_2/Si -Grenzfläche aus. Die Galliumkonzentration an der Grenzfläche ist bei der hohen implantierten Dosis wesentlich größer als bei der kleineren. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die elektrischen Eigenschaften der Schichten, die mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantiert und bei $600 - 700^\circ\text{C}$ ausgeheilt wurden, von einer hochleitfähigen Grenzflächenschicht dominiert werden. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Gallium beträgt $6,78 \times 10^6 \text{ S/m}$ [168]. Auch wenn die Leitfähigkeit von dünnen Filmen oder Clusternetzwerken kleiner ist [47], könnte der für

RTA bei 700°C gemessene Schichtwiderstand von 1 k Ω /sq. durch eine wenige nm dünne Galliumschicht dominiert werden, was auch mit der für dünne amorphe Galliumfilme typischen kritischen Temperatur von 7 K vereinbart werden kann (siehe Kapitel 2.3.). Einerseits wurde bei den strukturellen Untersuchungen keine reine Galliumschicht gefunden. Andererseits ist Gallium ein Elektronenleiter [169] und demzufolge sollte der gemessene Hall-Koeffizient negativ sein, wenn derartige Schichten die elektrischen Eigenschaften dominieren. Es wurde aber ein positiver Hall-Koeffizient gemessen, was für eine hochdotierte, p-leitende Schicht spricht.

Zwischen 700°C und 800°C ändert sich das Rekristallisationsverhalten der implantierten Schichten grundlegend. Bei mindestens 800°C beginnt die Festphasenepitaxie und die implantierte Galliumverteilung ändert sich nicht mehr so stark. Deshalb unterscheiden sich Schichtwiderstand und Ladungsträgerkonzentration kaum zwischen den Schichten, die mit verschiedenen Dosen implantiert wurden. Trotz der höheren Galliumkonzentration nach der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ steigt der elektrisch aktive Anteil nicht über $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Bei der hohen implantierten Dosis entspricht dies einer elektrischen Aktivierung von 1 % des implantierten Galliums.

Um die Frage nach den Auswirkungen der Gallium-reichen Grenzflächenschicht auf die elektrischen Eigenschaften im normalleitenden Zustand klären zu können, müssen deren Eigenschaften isoliert werden. Weiterhin muss untersucht werden, ob die unterhalb von 7 K beobachtete Supraleitung der gesamten implantierten Schicht zugeordnet werden kann oder nur in der Gallium-reichen Grenzfläche lokalisiert ist. Aufgrund der stark unterschiedlichen Ätzraten können SiO₂-Deckschichten auf Silizium mit Flusssäure sehr einfach entfernt werden. Wie aus Abbildung 20 hervorgeht, wird beim Ätzen der implantierten Schichten nicht nur die SiO₂-Deckschicht, sondern auch die Gallium-reiche Grenzflächenschicht entfernt. Vor dem Ätzen werden die kombinierten Eigenschaften der implantierten und der Grenzflächenschicht gemessen. Nach dem Ätzen wird nur noch die Gallium-implantierte Siliziumschicht untersucht. Aus der Kombination beider Messungen lassen sich die Eigenschaften der Gallium-reichen Grenzflächenschicht abschätzen.

Wie in Abbildung 29 dargestellt, beträgt die Ladungsträgerkonzentration der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 650°C ausgeheilten Schicht vor dem SiO₂ ätzen $2,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Nach dem Ätzen sinkt die gemessene Ladungsträgerkonzentration auf nur $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Wert ist mit der Ladungsträgerkonzentration in den mit der kleinen Galliumdosis implantierten Schichten vergleichbar. Der Schichtwiderstand bei der Messtemperatur von 10 K steigt von 2,72 k Ω /sq. vor dem Ätzen auf 13,5 k Ω /sq. nach dem Ätzen stark an (siehe Tab. IV). Dieser Wert ist aufgrund der geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit größer als in den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten. Somit kann gefolgert werden, dass bei der hohen implantierten Dosis von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und Ausheiltemperaturen von 600 – 700°C die Eigenschaften der Gallium-dotierten Siliziumschicht mit denen der niedrigen Dosis vergleichbar sind und sich an der Grenzfläche zusätzlich eine niederohmige Gallium-reiche Schicht ausbildet.

Implantierte Galliumdosis	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$		$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
	mit SiO_2	ohne SiO_2	mit SiO_2
Ladungsträgerkonzentration	$2,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	$2,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
Schichtwiderstand	2,72 k Ω /sq.	13,50 k Ω /sq.	6,23 k Ω /sq.

Tabelle IV: Übersicht der elektrischen Parameter der bei 650°C RTA ausgeheilten Schichten vor und nach dem Entfernen des SiO_2 bzw. Gallium-reichen Grenzflächenschicht im Vergleich mit einer $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schicht. Die angegebenen Werte wurden bei einer Temperatur von 10 K gemessen.

Nach dem Entfernen der Gallium-reichen Grenzflächenschicht wird keine Supraleitung mehr beobachtet. Die makroskopisch beobachtete Supraleitung findet demzufolge in der Gallium-reichen Grenzflächenschicht statt und nicht durch eine Kopplung der Gallium-reichen Ausscheidungen in tieferen Bereichen der implantierten Siliziumschicht. Es können aber keine Aussagen darüber getroffen werden, ob diese Ausscheidungen selbst supraleitend werden.

4.4. Charakterisierung des supraleitenden Zustandes

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 600 – 700°C für 60 Sekunden RTA ausgeheilten Siliziumsubstrate supraleitfähig werden. Sowohl die Supraleitung als auch der im Vergleich niedrige normaleitende Schichtwiderstand sind die Folge einer hochleitfähigen Gallium-reichen Grenzflächenschicht. Die supraleitenden Eigenschaften dieser Grenzflächenschichten sollen in diesem Abschnitt näher untersucht werden. Die Interpretation des supraleitenden Zustandes erfolgt im Rahmen der BCS-Theorie [43].

4.4.1. Bestimmung der kritischen Parameter T_c , B_c und j_c

Um eine Verfälschung des Messergebnisses durch den Messstrom auszuschließen, sollten, wie im zweiten Kapitel dieser Arbeit bereits dargelegt, die kritische Temperatur und das kritische Feld des supraleitenden Zustandes aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmt werden. Bei den vorliegenden Schichten sind diese Messungen aber aus zwei Gründen praktisch nicht möglich. Zunächst erzeugt Silizium ein diamagnetisches Untergrundsignal [170]. Weiterhin haben die strukturellen Untersuchungen gezeigt, dass es sich um eine sehr dünne supraleitende Schicht handelt. Ist die supraleitende Schicht wesentlich dünner als die Londonsche-Eindringtiefe, kann diese mit

magnetischen Messungen nicht detektiert werden. Aufgrund dieser Einschränkungen werden die kritischen Parameter des supraleitenden Zustandes aus elektrischen Messungen bestimmt.

Um den Einfluss von Heizeffekten und eine Verfälschung der Messwerte durch strominduzierte Magnetfelder zu vermeiden, wurde der Messstrom für die Bestimmung der kritischen Temperatur von den üblicherweise für die Hall-Messungen verwendeten 1 mA auf 1 μ A gesenkt. Die kritische Temperatur wird so definiert, dass der elektrische Widerstand auf 90 % des Wertes im normalleitenden Zustand abgesunken ist. Es ergibt sich für die bei 700°C ausgeheilte Schicht ein T_C von $(7,02 \pm 0,02)$ K. Auch wenn der normalleitende Widerstand der Schichten bei 10 K zwischen 5 k Ω /sq. (600°C) und 1 k Ω /sq. (700°C) variiert, bleibt die kritische Temperatur konstant. Unabhängig von der identischen kritischen Temperatur ändert sich die Breite des Übergangs der Schichten mit der Ausheiltemperatur. Bei der mit 600°C ausgeheilten Schicht ist der Übergang rund 2 K breit. Dies ist deutlich mehr als bei den mit 650 bzw. 700°C ausgeheilten Schichten (vgl. Abb. 28). Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Ausheiltemperaturen konnte bei der mit 600°C behandelten Schicht im supraleitenden Zustand noch ein Restwiderstand gemessen werden. Dieser erhöht sich mit dem Messstrom von 0,7 Ω /sq. (100 μ A) auf 716 Ω /sq. (1 mA). Restwiderstände in der supraleitenden Phase können auftreten, wenn die Gallium-reiche Schicht an der Grenzfläche aus supraleitenden und nicht supraleitenden Bereichen besteht. Der Strom fließt dann durch eine Reihenschaltung aus supraleitenden und normalleitenden Inseln. Ein solches inhomogenes System kann als Reihenschaltung von Josephson-Kontakten beschrieben werden [171]. Als Josephson-Kontakt wird die Grenzfläche zwischen zwei Supraleitern bezeichnet, die durch eine dünne normalleitende oder elektrisch isolierende Schicht getrennt sind [43]. Wenn die durch die Grenzfläche erzeugte energetische Barriere schmal genug ist, können die Cooper-Paare durch diese hindurch tunneln. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt sowohl von der Temperatur als auch von der Barrierenhöhe ab und erklärt bei inhomogenen Systemen sowohl die Verbreiterung des Übergangs in den supraleitenden Zustand als auch das Auftreten von Restwiderständen [52, 172, 173, 174].

Ähnlich wie die Betrachtung des Restwiderstandes zeigt auch der in Abbildung 30 dargestellte Verlauf des Schichtwiderstandes bei verschiedenen senkrecht zur Schicht angelegten Magnetfeldern eine deutliche Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Ausheiltemperatur. In der mit 600°C ausgeheilten Schicht wird die Supraleitung bei einem Magnetfeld von 9 T bereits unterdrückt, bei den mit 650°C oder 700°C ausgeheilten Schichten jedoch nicht. Die strukturellen Untersuchungen haben aber keine relevanten Unterschiede zwischen den Ausheiltemperaturen aufgezeigt. Vielmehr gibt es eine Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von den im letzten Abschnitt beschriebenen elektrischen Eigenschaften im normalleitenden Zustand. Darauf wird in Kapitel 4.4.3. näher eingegangen.

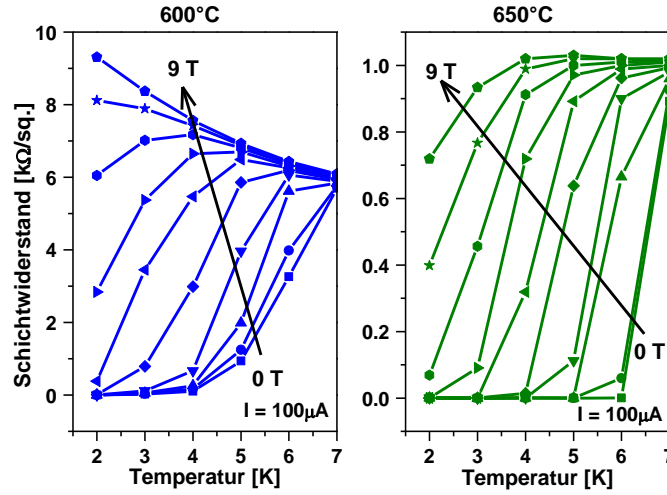


Abb. 30: Abhängigkeit des Schichtwiderstandes der bei 600°C und 650°C ausgeheilten Schichten von der Temperatur bei verschiedenen senkrecht zur Schicht angelegten Magnetfeldern.

Da die bei 700°C ausgeheilte Schicht den niedrigsten Schichtwiderstand aufweist, wurde diese verwendet, um das kritische Magnetfeld zu bestimmen. Für die Messungen wurden die Kontakte linear in einer Vier-Spitzen-Geometrie angeordnet und der Messstrom auf 1 μA reduziert. Der temperaturabhängige Verlauf des Widerstandes bei verschiedenen senkrecht zur Schicht angelegten Magnetfeldern ist in Abbildung 31 dargestellt. Aus diesen Messungen wurde das ebenfalls in Abbildung 31 gezeigte Phasendiagramm des kritischen Magnetfeldes B_{C2} in Abhängigkeit von der Temperatur entwickelt. Die BCS-Theorie sagt für die Temperaturabhängigkeit des kritischen Magnetfeldes den in Gleichung (4.3) angegebenen parabolischen Verlauf voraus [43].

$$\frac{B_C(T)}{B_C(0)} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \quad (4.3)$$

Die in Abbildung 31 dargestellten Messdaten lassen sich mit Gleichung (4.3) sehr gut anpassen. Aus diesen Messungen wird für $T \rightarrow 0$ ein kritisches Magnetfeld senkrecht zur Schicht von $B_{C2\perp} = 9,4 \text{ T}$ ermittelt. Wenn das Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche orientiert ist, ergeben die Messungen ein größeres kritisches Feld $B_{C2\parallel}$ von 14 T. Vergleichbare kritische Magnetfelder wurden für Gallium in porösen Gläsern und geordnete Ga_{84} -Cluster gefunden [50, 51, 52]. Die Richtungsabhängigkeit des kritischen Magnetfeldes deutet darauf, dass die Supraleitung auf eine dünne Schicht beschränkt ist. Diese Anisotropie des kritischen Magnetfeldes bei dünnen Schichten kann mit Hilfe der für die Verdrängung der Magnetfelder notwendigen Abschirmströme im Supraleiter erklärt werden. Wenn die Londonsche-Eindringtiefe größer ist als die Schichtdicke, wird das Magnetfeld in der Schicht nur noch um einen kleinen Betrag kleiner und sinkt

nicht auf null [43]. Dadurch sind mit abnehmender Schichtdicke immer kleinere Abschirmströme notwendig und $B_{C2||}$ kann wesentlich größer sein als $B_{C2\perp}$.

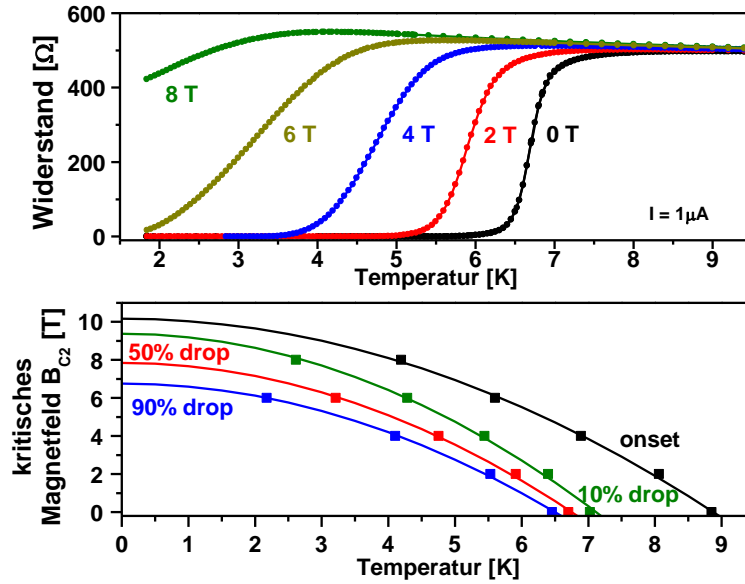


Abb. 31: Zur Bestimmung des kritischen Magnetfeldes B_{C2} wurde der Widerstand in einer Vier-Spitzen-Anordnung temperaturabhängig bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern gemessen (oben). Daraus kann das unten dargestellte Phasendiagramm B_{C2} (T) bestimmt werden.

Im Rahmen der Standard-Theorie kann aus den kritischen Magnetfeldern nach den Gleichungen (4.4) und (4.5) sowohl die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL} \sim 6 \text{ nm}$ als auch die effektive Dicke $d_{eff} = 20 \text{ nm}$ der supraleitenden Schicht abgeschätzt werden.

$$\xi_{GL} = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi B_{C2\perp}}} \quad (4.4)$$

$$d = \sqrt{6} \frac{\Phi_0}{\pi \xi_{GL} B_{C2||}} \quad (4.5)$$

In diesen Gleichungen ist Φ_0 das Flussquant und in Gleichung (4.5) wird aufgrund der dünnen Schicht der geometrische Korrekturfaktor $\sqrt{6}$ eingefügt [175].

Für die Berechnung der supraleitenden Elektronendichte n_s und der Londonschen Eindringtiefe λ_L nach den Gleichungen (4.6) und (4.7) muss noch die kritische Stromdichte j_C bestimmt werden [43].

$$n_s = \frac{3\sqrt{3}\pi}{eh} \cdot j_C \xi_{GL} m^* \quad (4.6)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_S e^2}} \quad (4.7)$$

In den Gleichungen entspricht m^* der effektiven Masse der Elektronen. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass diese der Ruhemasse m des Elektrons entspricht. Die magnetische Feldkonstante wird mit μ_0 bezeichnet.

Der kritische Strom der supraleitenden Schichten wird aus den in Abbildung 32 gezeigten Strom-Spannung-Kennlinien bestimmt. Im supraleitenden Zustand fällt über die Kontakte keine Spannung ab. Wenn die Supraleitung aufgrund des hohen Stromes unterdrückt wird, folgt die Kennlinie dem linearen Verhalten eines ohmschen Widerstandes. Aus der ebenfalls in Abbildung 32 dargestellten Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes kann für $T \rightarrow 0$ ein Wert von 2 mA abgeschätzt werden.

Die Messungen wurden in van der Pauw-Geometrie an quadratischen Proben mit einer Kantenlänge von 1 cm durchgeführt. In Verbindung mit der effektiven supraleitenden Schichtdicke $d_{eff} \sim 20 \text{ nm}$ ergibt sich daraus eine kritische Stromdichte von 1 kA/cm^2 . Daraus folgt eine supraleitende Ladungsträgerdichte von $n_S \sim 8,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, was nur einem Bruchteil der im normalleitenden Zustand bestimmten Ladungsträgerdichte entspricht und mit den Vorhersagen der BCS-Theorie übereinstimmt [176]. Demnach tragen nur die Elektronen nahe der Oberfläche der Fermi-Kugel zur Supraleitung bei. Die Londonsche-Eindringtiefe λ_L beträgt rund $58 \text{ }\mu\text{m}$. Dies bestätigt die Vermutung, dass λ_L wesentlich größer als die Schichtdicke ist und somit keine magnetischen Messungen durchgeführt werden können.

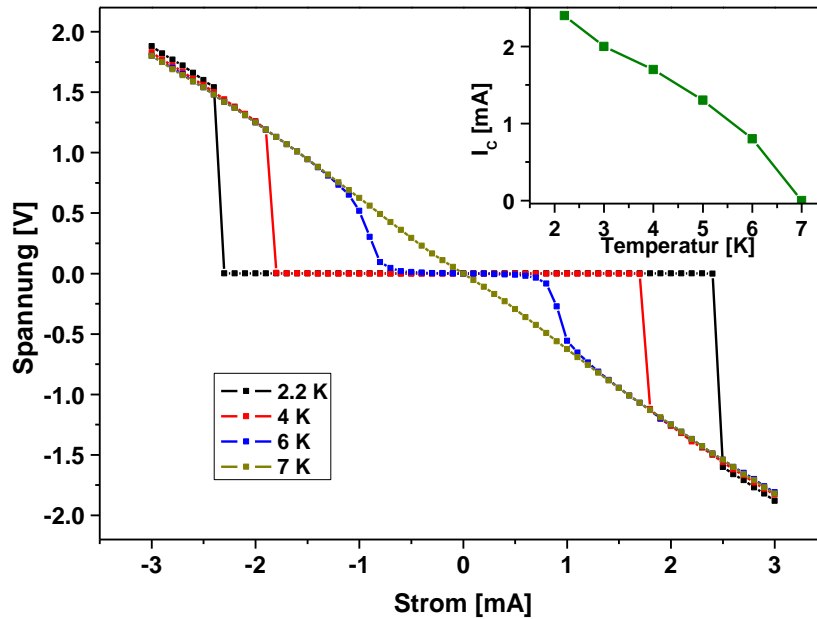


Abb. 32: Strom-Spannung-Kennlinien einer supraleitenden Schicht. Im supraleitenden Zustand ist der Spannungsabfall über den Kontakten gleich Null. Aus den Übergangspunkten kann die im Inset dargestellte Abhängigkeit des kritischen Stromes von der Temperatur ermittelt werden.

Bei der Interpretation der Ergebnisse zur Londonschen-Eindringtiefe und Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge muss noch der Einfluss der mittleren freien Weglänge l der Ladungsträger beachtet werden [176]. Im so genannten „clean limit“ werden die Ladungsträger im Kristall wenig gestreut und die Bewegung kann als ballistischer Transport beschrieben werden. In diesem Fall ist die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger größer als die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge und die Cooper-Paare können sich ungestört im Kristall bewegen. Wenn es eine hohe Dichte an Streuzentren gibt, muss die Bewegung der Ladungsträger als diffusiver Transport betrachtet werden. Der Grenzfall wird als „dirty limit“ bezeichnet und es gilt $l \ll \xi_{GL}$ [45]. In diesen Fällen gibt es eine Korrektur der mit Gleichung (4.4) berechneten Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge bzw. der mit Gleichung (4.7) ermittelten Londonschen-Eindringtiefe und es ergeben sich die Gleichungen (4.8) bzw. (4.9) [176]:

$$\lambda_L = 0,64 \lambda_{L,0} \sqrt{\xi_{GL,0}/l} \quad (4.8)$$

$$\xi_{GL} = 0,85 \sqrt{\xi_{GL,0} l} \quad (4.9)$$

In den Gleichungen beschreibt $\lambda_{L,0}$ ($\xi_{GL,0}$) die Londonsche-Eindringtiefe (Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge) im Grenzfall des „clean limit“. Nach Gleichung (4.9) wird ξ_{GL} und damit die Diffusion der Cooper-Paare durch die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger begrenzt. Mit den in Kapitel 4.3. vorgestellten Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung kann die mittlere freie Weglänge der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 700°C ausgeheilten Schicht abgeschätzt werden. Aus der Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu \sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und der Ladungsträgerdichte $p_{Vol} \sim 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich die mittlere freie Weglänge zu $l = \mu(\hbar/e) \sqrt[3]{3\pi^2 p_{Vol}} \sim 1,2 \text{ nm}$. Dabei wurden die reduzierte Plank-Konstante \hbar und die Elementarladung e verwendet. Daraus kann mit Gleichung (4.9) die Kohärenzlänge im „clean limit“ von $\xi_{GL,0} \sim 45 \text{ nm}$ berechnet werden.

Der Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa_{GL} = \lambda_L/\xi_{GL}$ ist eine charakteristische Größe für den Typ der Supraleitung. Wenn κ_{GL} kleiner als $1/\sqrt{2}$ ist, handelt es sich um Typ-I und bei $\kappa_{GL} > 1/\sqrt{2}$ um Typ-II-Supraleitung (siehe Kap. 2.2.). Aus den oben dargestellten Abschätzungen folgt $\kappa_{GL} \sim 10^4$ und somit ausgeprägte Typ-II-Supraleitung. Damit wird auch deutlich, warum die bisher diskutierten kritischen Magnetfelder mit $B_{C2\perp}$ und $B_{C2\parallel}$ bezeichnet wurden. Es handelt sich in beiden Fällen um die oberen kritischen Magnetfelder. Wie im einführenden Kapitel 2.2. bereits erwähnt, existiert in Typ-II-Supraleitern noch ein unteres kritisches Magnetfeld B_{C1} , unterhalb dessen der Supraleiter in die Meißner-Phase übergeht. Eine Abschätzung des unteren kritischen Magnetfeldes kann auch auf Grundlage der charakteristischen Größen des Supraleiters erfolgen. Nach Gleichung (4.10) ergibt sich $B_{C1\perp} = 5 \times 10^{-7} \text{ T}$ [43]. Das ist deutlich weniger als mit Suszeptibilitätsmessungen aufgelöst werden kann.

$$B_{C1\perp} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_L^2} (\ln \kappa_{GL} + 0,08) \quad (4.10)$$

Am Hochfeld-Magnetlabor Dresden wurde die Energielücke 2Δ in der Zustandsdichte am Fermi-Niveau mittels Terahertz-Spektroskopie bestimmt [177]. Da sich beim Übergang in den supraleitenden Zustand die optischen Eigenschaften der Schichten ändern, können aus temperaturabhängigen Transmissionsmessungen mit 0,12 – 1,2 THz unter anderem Rückschlüsse auf die Energielücke gezogen werden. Für $T \rightarrow 0$ wurde eine Energielücke von $2\Delta \sim 2,64$ meV ermittelt. In der BCS-Theorie kann unter der Annahme schwacher Kopplung die kritische Temperatur nach Gleichung (4.11) aus der Energielücke berechnet werden [43]:

$$2\Delta (T = 0) = 3,5 k_B T_C \quad (4.11)$$

Daraus ergibt sich eine kritische Temperatur von 8,8 K. Es muss aber beachtet werden, dass der Faktor 3,5 nur im idealen Fall gilt und experimentell oft abweichende Faktoren bestimmt wurden. Für dünne Galliumfilme liegt der Faktor zum Beispiel im Bereich von 4,6 [178, 179, 180, 181], wodurch sich das berechnete T_C auf 6,6 K verschiebt.

4.4.2. Einfluss ausgewählter Struktur- und Prozessparameter

Laterale Abmessung

Die Charakterisierung der kritischen Größen des supraleitenden Zustandes erfolgte an 1×1 cm² großen Proben. Es ist jedoch unklar, ob die Gallium-reichen Schichten lateral homogen sind oder infolge von Phasenentmischung ein Netzwerk aus supraleitenden Bereichen bilden.

Für eine mögliche Anwendung der supraleitenden Halbleiterschichten in mikroelektronischen Quantensensoren und -rechnern [182, 183] auf der Basis von supraleitenden Tunnel-Kontakten, sogenannten Josephson-Kontakten [184], sind homogene Leitbahnen mit geringen Abmessungen erforderlich. Für derartige SQUID- („Superconducting Quantum Interference Device“) Anwendungen werden derzeit dünne Nb/Al-Filme auf Siliziumsubstraten verwendet [3].

Mit der Untersuchung mikroskopischer Leiterbahnen soll zum einen die Frage beantwortet werden, ob die Schichten für mikroelektronische Anwendungen ausreichend homogen und die kritischen Parameter reproduzierbar sind, zum anderen muss geklärt werden, ob sich der Umverteilungsmechanismus des implantierten Galliums bei der Herstellung von Mikrostrukturen ändert. Üblicherweise wird die mikroskopische Homogenität von supraleitenden Schichten mit Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht [185]. Aufgrund der 30 nm dicken SiO₂-Deckschicht ist diese Möglichkeit bei den Gallium-reichen Grenzflächen nicht gegeben. Für die Untersuchung wurden gemeinsam mit Kollegen vom Hochfeld-Magnetlabor Dresden Leiterbahnen mit Breiten zwischen 3 µm und 200 µm sowie einer Länge von 4 mm entwickelt und von

Richard Skrotzki zur Verfügung gestellt. Die Prozessierung der Mikrostrukturen erfolgte ebenfalls auf (100) orientierten Silizium-Wafern. Im ersten Schritt wurde mit feuchter Oxidation eine 300 nm dicke SiO_2 -Schicht auf der Waferoberfläche erzeugt. Anschließend wurden mit Hilfe optischer Lithografie die Mikrostrukturen in das SiO_2 geätzt. Da für die Herstellung der supraleitenden Schichten durch 30 nm SiO_2 implantiert werden muss, erfolgt eine zweite thermische Oxidation. Bei der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium erreicht dieses nur dort das Siliziumsubstrat, wo die 300 nm dicke SiO_2 -Schicht entfernt wurde. Im Anschluss wurden die Strukturen mit RTA bei 650°C für 60 Sekunden ausgeheilt und Gold für die Kontaktierung abgeschieden. Die einzelnen Schritte der Herstellung und ein Foto der fertigen Struktur sind in Abbildung 33 dargestellt.

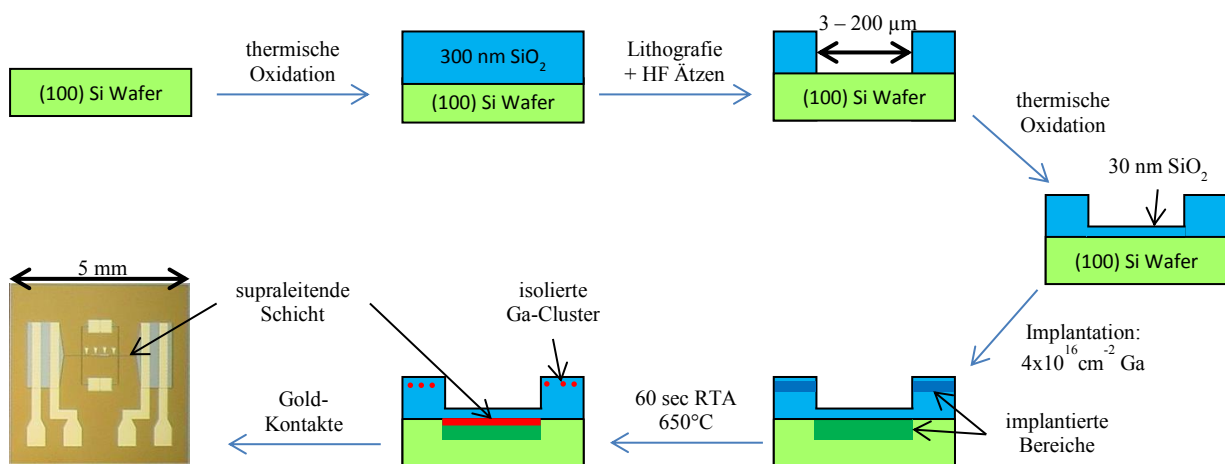


Abb. 33: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte von supraleitenden Leiterbahnen mit Breiten zwischen 3 und 200 μm . Ausgehend von Silizium-Wafern werden mit Standardmethoden der Mikroelektronik supraleitende Leiterbahnen produziert. Das letzte Bild zeigt ein Foto des fertigen $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Chips.

Abbildung 34 zeigt den mit TEM untersuchten Querschnitt einer Leiterbahn an der Kante zum Substrat. Die als Implantationsmaske verwendeten 300 nm SiO_2 sind ausreichend, um zu verhindern, dass das Gallium das Siliziumsubstrat erreicht. Während der Ausheilung bildet das im SiO_2 enthaltene Gallium isolierte Cluster, sodass ein Kurzschluss der Mikrostruktur durch das Gallium-reiche SiO_2 ausgeschlossen werden kann. Die Ätzung der SiO_2 -Schicht erfolgt mit Flusssäure und ist somit isotrop in alle Richtungen. Dadurch entsteht am Übergang vom SiO_2 zur Leiterbahn keine scharfe Kante sondern ein runder Übergang, an dem das SiO_2 zur Leiterbahn hin immer dünner wird. Demzufolge ist der implantierte Bereich breiter als die bei der Lithografie belichtete Fläche.

Die Mikrostruktur der implantierten Leiterbahnen unterscheidet sich nicht von den $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Proben. Wie bei den großflächigen Proben bildet sich auch hier eine Gallium-reiche Schicht an der SiO_2/Si -Grenzfläche aus. Es ist keine Anreicherung des Galliums an der Grenze zwischen implantierter Schicht und einkristalliner Siliziummatrix zu erkennen.

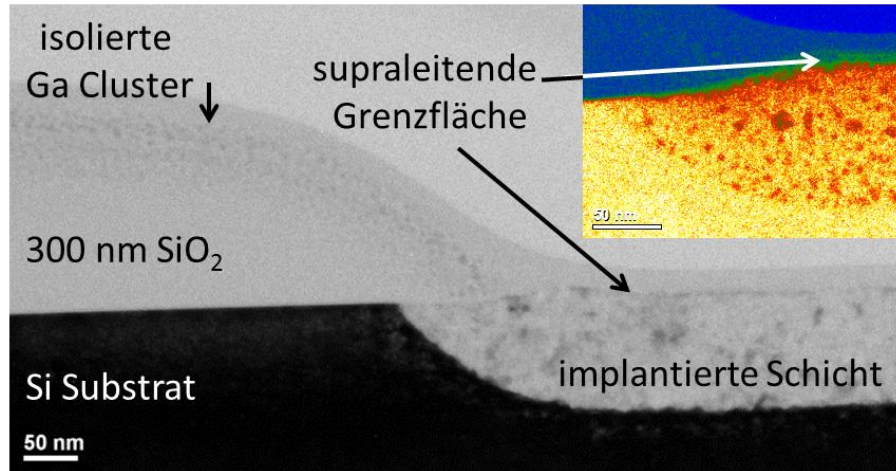


Abb. 34: Querschnitts TEM am Rand einer 200 µm breiten supraleitenden Leiterbahn. Der linke Bereich zeigt das 300 nm dicke SiO₂ und im rechten Abschnitt ist die supraleitende Leiterbahn zu erkennen. Die integrierte EFTM-Aufnahme des gleichen Bereiches verdeutlicht die Verteilung des Galliums.

Werden die die Leiterbahnen schmaler, steigt der gemessene normaleitende Widerstand stark an. Um die Ergebnisse dennoch miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 35 der normierte Widerstand einer quadratischen Probe, einer 200 µm und einer 5 µm breiten Leiterbahn dargestellt. Für die Normierung wurde der bei 10 K gemessene Wert verwendet. Die Ausbildung einer supraleitenden Schicht an der SiO₂/Si-Grenzfläche erfolgt offensichtlich auch in den Mikrostrukturen. Für alle untersuchten Strukturgrößen wird ein schmaler Übergang zur Supraleitung bei rund 6 K und kein Restwiderstand beobachtet. Das spricht für ein dichtes Netz aus supraleitenden Bereichen oder eine homogene Schicht. Die kritische Temperatur steigt mit abnehmender lateraler Ausdehnung der Leiterbahn von rund 5 K (1 cm) auf 6,5 K (5 µm). Der starke Anstieg des normaleitenden Widerstandes mit abnehmender Strukturbreite macht eine Anpassung des Messstromes erforderlich. Dadurch unterscheidet sich die Stromdichte in den Strukturen, was zu einer Verschiebung der kritischen Temperaturen führen kann (vgl. Abb. 32 in Kap. 4.4.1.) Das Einsetzen der Supraleitung ist allerdings nahezu unabhängig von der Strukturgröße. In Abbildung 35 ist auch der Widerstand in Abhängigkeit vom senkrecht zur Schicht angelegten Magnetfeld bei einer Temperatur von 0,5 K dargestellt. Wenn das 90 % Kriterium des Widerstandsabfalls verwendet wird, liegt das kritische Magnetfeld bei 12 T und ist damit wie die kritische Temperatur mit den vorher untersuchten 1 x 1 cm² großen Proben vergleichbar. Obwohl die beiden anderen kritischen Parameter unverändert geblieben sind, konnten bei der Untersuchung der kleinen Strukturen kritische Stromdichten von bis zu 50 kA/cm² gemessen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Schichten im Mikrometerbereich homogen sind. Dies lässt aber keine Rückschlüsse auf kleinere Längenskalen zu.

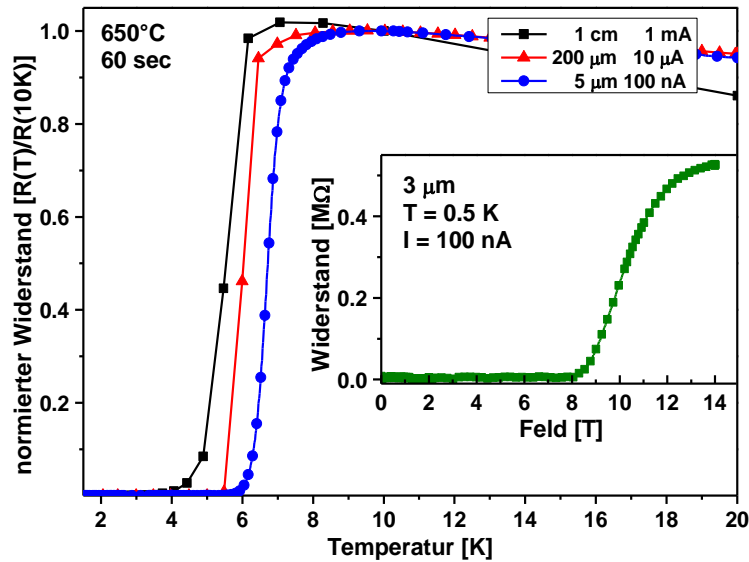


Abb. 35: Normierter temperaturabhängiger Widerstandsverlauf von 200 μm sowie 5 μm breiten Leiterbahnen im Vergleich mit der quadratischen 1 x 1 cm^2 großen Probe. Für die Normierung wurde der bei 10 K gemessene Widerstand verwendet. Die Feldabhängigkeit des Widerstandes einer 3 μm Leiterbahn ist ebenfalls dargestellt.

Ausheilung in Sauerstoffatmosphäre

Nach den in Kapitel 4.2.3. dargestellten strukturellen Ergebnissen konnte eine Gallium-reiche Schicht nur nach der Implantation durch das Schutzoxid erreicht werden. Eine Implantation ohne SiO_2 und 60 Sekunden RTA-Ausheilung in Sauerstoffatmosphäre bei 650°C deutet aber bereits auf die Stabilisierung des ausdiffundierten Galliums an der Siliziumoberfläche hin. Tatsächlich wird durch das Erhöhen der RTA-Temperatur auf 1000°C eine Gallium-reiche Oberflächenschicht erzeugt.

Die in Abbildung 36 dargestellte und mit RBS gemessene Galliumverteilung unterscheidet sich aber wesentlich von der in den supraleitenden Schichten. Im Maximum der Verteilung beträgt die Galliumkonzentration bis zu 25 at.%. Die RBS-Messungen zeigen aber auch, dass an der Oberfläche eine Sauerstoffkonzentration von 50 at.% vorhanden ist und das Silizium während der Ausheilung thermisch oxidiert wurde. Sauerstoff hat unter den gewählten Ausheilbedingungen in Silizium eine Diffusionslänge von rund 270 nm, wurde aber nicht in tieferen Bereichen der Schicht gefunden [186]. Im Gegensatz zu den supraleitenden Schichten sinkt die Galliumkonzentration ab einer Tiefe von 50 nm unter die Nachweisgrenze von RBS. Dennoch ist nach der Ausheilung noch eine Dosis von $3,17 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium enthalten. Die Mikrostruktur der Schicht unterscheidet sich deutlich von den supraleitenden Gallium-reichen Schichten. In einer Tiefe von 40 – 100 nm ist die Schicht nach der Ausheilung einkristallin und in der Gallium-reichen Oberfläche polykristallin.

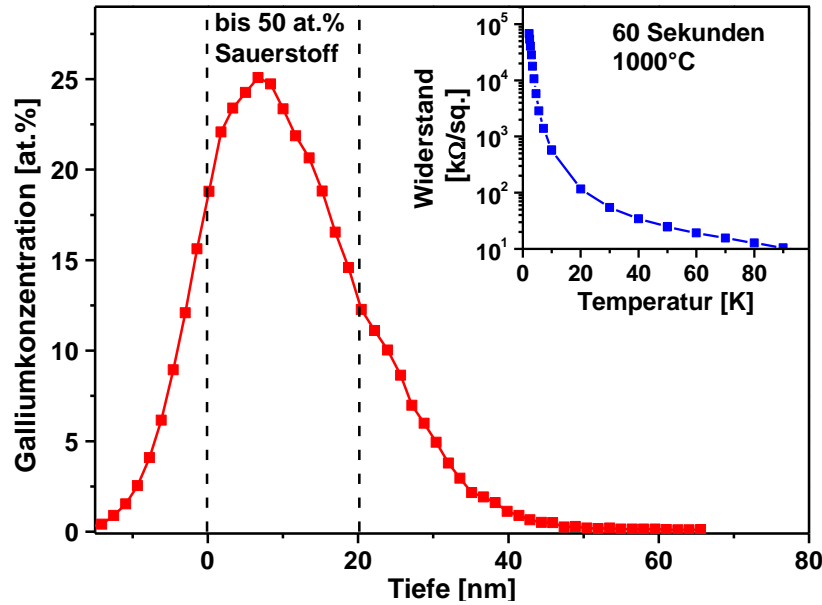


Abb. 36: Aus RBS-Messungen berechnetes Gallium-Tiefenprofil und temperaturabhängiger Widerstand einer ohne SiO_2 -Schutzschicht mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 1000°C für 60 Sekunden in Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten Schicht.

Aufgrund der hohen Galliumkonzentration an der Oberfläche kann auch in diesen Schichten das Auftreten von Supraleitung erwartet werden. Eine Messung des elektrischen Widerstandes bis zu einer Temperatur von 2 K liefert aber keinen Hinweis auf einen supraleitenden Zustand (siehe Inset in Abb. 36). Aufgrund der Verschiebung der Bindungsenergie von 1116 eV auf 1119 eV bestätigen die tiefenabhängige XPS-Messungen (siehe Abb. 37), dass der Großteil des in der Schicht enthaltenen Galliums oxidiert ist. Eine Schulter in den Spektren deutet auf einen kleinen Rest an nicht oxidiertem Gallium hin.

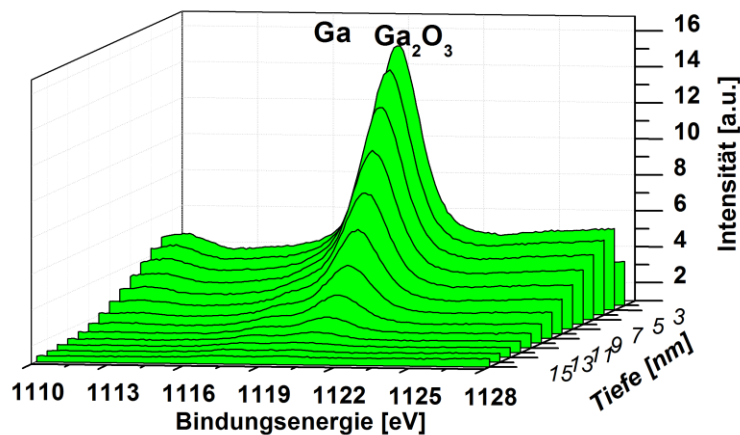


Abb. 37: XPS-Tiefenprofil einer ohne SiO_2 -Schutzschicht mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 1000°C für 60 Sekunden in Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten Siliziumschicht, welches die Oxidation des Galliums bestätigt.

Da elementares Gallium bei den verwendeten Ausheilbedingungen ausdiffundieren und verdampfen sollte [146], zeigen die Untersuchungen zum einen, dass das Gallium durch das Vorhandensein von freiem Sauerstoff an der Oberfläche bzw. SiO_2/Si -Grenzfläche chemisch gebunden und dadurch stabilisiert wird (vgl. Kap. 4.2.2.). Zum zweiten konnte gezeigt werden, dass als Oxid gebundenes Gallium bei Temperaturen über 2 K nicht supraleitfähig wird.

Deckschicht

In Kapitel 4.2.3. wurde gezeigt, dass durch die Verwendung von Siliziumnitrid-Deckschichten an der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Grenzfläche vergleichbare Galliumkonzentrationen wie an den SiO_2/Si -Grenzflächen erreicht werden können. Es ist jedoch die Frage offen geblieben, wie sich die Si_3N_4 -Deckschicht auf die kritischen Parameter des supraleitenden Zustandes auswirkt.

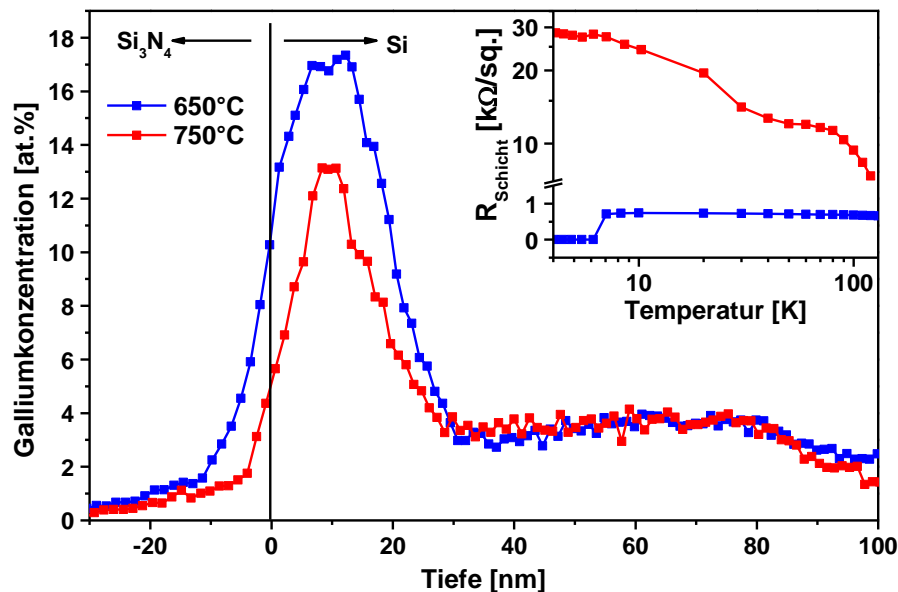


Abb. 38: Aus RBS-Messungen ermittelte Galliumverteilung in mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und 60 Sekunden RTA ausgeheilten Siliziumschichten mit Si_3N_4 -Deckschicht. Der temperaturabhängige Schichtwiderstand ist im Inset mit dargestellt.

In Abbildung 38 sind die mit RBS ermittelten Galliumverteilungen in den mit 650°C und 750°C für 60 Sekunden RTA ausgeheilten Schichten gezeigt. Wird die Temperatur von 650°C auf 750°C erhöht, sinkt die in der Schicht verbleibende Galliumdosis von $3,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ auf $2,65 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Dadurch reduziert sich die an der Grenzfläche lokalisierte maximale Galliumkonzentration von 17 at.% auf 13 at.%. Das Gallium wird an der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -Grenzfläche nicht stabilisiert und kann während der Ausheilung durch die Deckschicht diffundieren. Die ebenfalls in Abbildung 38 dargestellte Messung des Schichtwiderstandes zeigt für die bei 650°C ausgeheilte Schicht ein ähnliches Verhalten wie mit SiO_2 -Deckschicht. Im normalleitenden Zustand liegt der Schichtwiderstand bei rund 1 $\text{k}\Omega/\text{sq.}$ und unterhalb von 7 K tritt Supraleitung auf. Nach der Aus-

heilung bei 750°C steigt der Schichtwiderstand auf 25 k Ω /sq. (10 K) an und es wird keine Supraleitung mehr beobachtet. Dies ist mit den Ergebnissen an den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten SiO₂/Si-Schichten vergleichbar. Dort liegt die Galliumkonzentration an der Grenzfläche ebenfalls im Bereich von 10 at.% und es wurde keine Supraleitung gefunden.

Auch wenn die kritische Temperatur unverändert bleibt, könnte die Deckschicht einen Einfluss auf die anderen kritischen Parameter des supraleitenden Zustandes haben. In Abbildung 39 sind die Strom-Spannung-Kennlinie und der magnetfeldabhängige Widerstand der bei 650°C ausgeheilten Schicht gezeigt. Beispielhaft sind die Ergebnisse bei einer Temperatur von 2,5 K dargestellt. Der kritische Strom ist mit 3,5 mA sogar noch größer als bei den in Abbildung 32 gezeigten Ergebnissen für die Proben mit SiO₂-Deckschicht. Die kritischen Magnetfelder senkrecht zur Schicht sind mit 6,7 T (90 % Kriterium) bzw. 4,6 T (10 % Kriterium) etwas kleiner als bei den Schichten mit SiO₂-Deckschicht. Diese kleinen Unterschiede können aber durch Abweichungen in der Ausheiltemperatur erklärt werden. Weiterhin bleibt der chemische Zustand des Galliums an der Grenzfläche unklar.

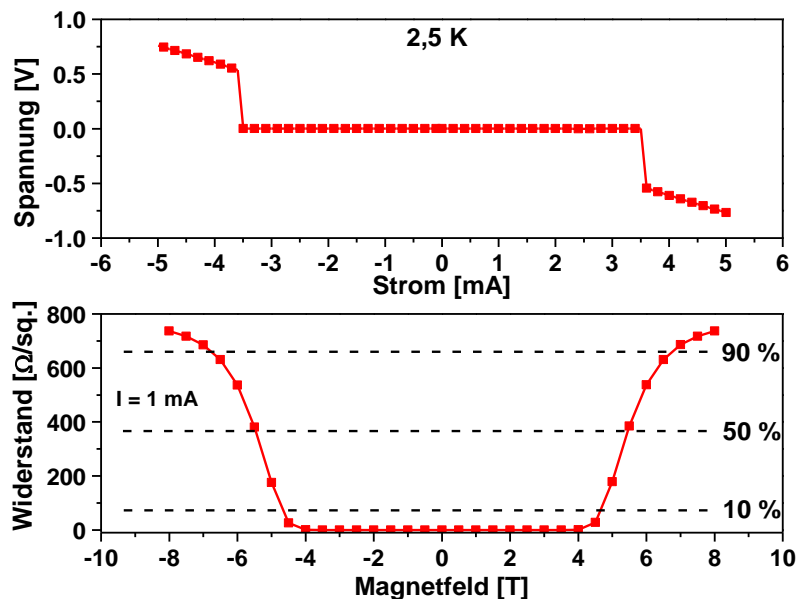


Abb. 39: Strom-Spannung-Kennlinie und magnetfeldabhängiger Widerstand einer supraleitenden Gallium-reichen Schicht bei 2,5 K. Es wurde eine Galliumdosis von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ durch eine Si₃N₄-Deckschicht implantiert und bei 650°C für 60 Sekunden RTA ausgeheilt.

Im Ergebnis werden die supraleitenden Eigenschaften nicht durch die unterschiedliche Deckschicht beeinflusst. Der durch die Verwendung von SiO₂-Deckschichten in die supraleitende Gallium-reiche Schicht eingebrachte Sauerstoff hat keine Auswirkungen auf die kritischen Parameter des supraleitenden Zustandes. Bei den Siliziumnitrid-Deckschichten geht durch die erhöhte Diffusion mit zunehmender Ausheiltemperatur das an der Grenzfläche verfügbare Gallium verloren.

Die Untersuchungen deuten an, dass es für die Gallium-reiche Grenzfläche scheinbar eine kritische Galliumkonzentration gibt. Wird diese unterschritten, kann keine Supraleitung mehr beobachtet werden. In Verbindung mit dem letzten Abschnitt könnte erklärt werden, warum bei einer RTA-Temperatur von 750°C keine Supraleitung mehr auftritt, obwohl die Galliumverteilung mit den supraleitenden Schichten vergleichbar ist. Bei SiO₂-Deckschichten wird das Gallium an der Grenzfläche in Gallium-reichen Ausscheidungen, die einen hohen Sauerstoffanteil aufweisen, stabilisiert. Eine zunehmende Oxidation des Galliums bei hohen RTA-Temperaturen könnte zu einer Verringerung der Konzentration von elementarem Gallium an der SiO₂/Si-Grenzfläche führen und es tritt keine Supraleitung mehr auf.

4.4.3. Supraleiter – Isolator – Übergang

Die elektrischen Eigenschaften der Gallium-reichen Grenzflächenschicht hängen sehr stark von der Ausheiltemperatur ab. Supraleitung wurde in den Schichten bei der 60 Sekunden RTA-Ausheilung nur in einem schmalen Temperaturfenster von 600°C – 700°C beobachtet. Ab einer RTA-Temperatur von 800°C ändert sich das Rekristallisationsverhalten und es kommt nicht zur Ausbildung der Gallium-reichen Grenzflächenschicht. Die Ausheilung bei 500°C bzw. 750°C hat aber gezeigt, dass die Anreicherung des Galliums an der SiO₂/Si-Grenzfläche ein notwendiges aber nicht ausreichendes Kriterium für das Auftreten der Supraleitung ist. Die bisher dargestellten Ergebnisse ergaben Hinweise auf die strukturellen Ursachen für die Ausbildung der supraleitenden Schicht. Bei niedrigen Ausheiltemperaturen scheint sich keine geschlossene Galliumschicht zu bilden. Hohe Ausheiltemperaturen führen zur Ausdiffusion bzw. Oxidation des Galliums in der supraleitenden Grenzfläche.

Üblicherweise hängen das Kristallwachstum, die Diffusion der Dotanden oder chemische Reaktionen exponentiell von der Ausheiltemperatur ab. Aufgrund dieser Abhängigkeit über Arrhenius-Gesetze ist die Variation der Temperatur für eine detaillierte Untersuchung des Übergangs zwischen dem supraleitenden und isolierenden Zustand ungeeignet. Die genannten Prozesse hängen aber über Potenzfunktionen von der Ausheilzeit ab, weshalb das Problem durch die Variation der Ausheilzeit umgangen werden kann. Im Folgenden sollen die elektrischen Eigenschaften von mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 600°C, 650°C und 700°C ausgeheilten SiO₂/Si-Schichten untersucht werden. Während des Ausheilzyklus werden die Schichten in 10 Sekunden auf die Endtemperatur erwärmt. Anschließend wird diese Temperatur für 1 – 90 Sekunden gehalten und die Schicht in 10 Sekunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die strukturellen Eigenschaften der Schichten unterscheiden sich nicht von den bisher dargestellten Ergebnissen. Bereits nach der Ausheilung bei der niedrigsten Temperatur und kürzesten Zeit hat sich die 10 nm breite Schicht mit bis zu 16 at.% Gallium an der SiO₂/Si-Grenzfläche gebildet (siehe Abb. 40). Darunter befindet sich noch eine rund 40 nm breite hochdotierte Schicht, in der die Galliumkonzentration rund 5 at.% beträgt. Die mit RBS gemessene Galliumverteilung

ändert sich weder mit der Ausheiltemperatur noch mit der Ausheilzeit. In Abbildung 40 sind Ergebnisse von zwei bei 650°C für 65 bzw. 70 Sekunden ausgeheilten Schichten dargestellt. Nach 65 Sekunden ist die Schicht noch supraleitend und nach 70 Sekunden nicht mehr.

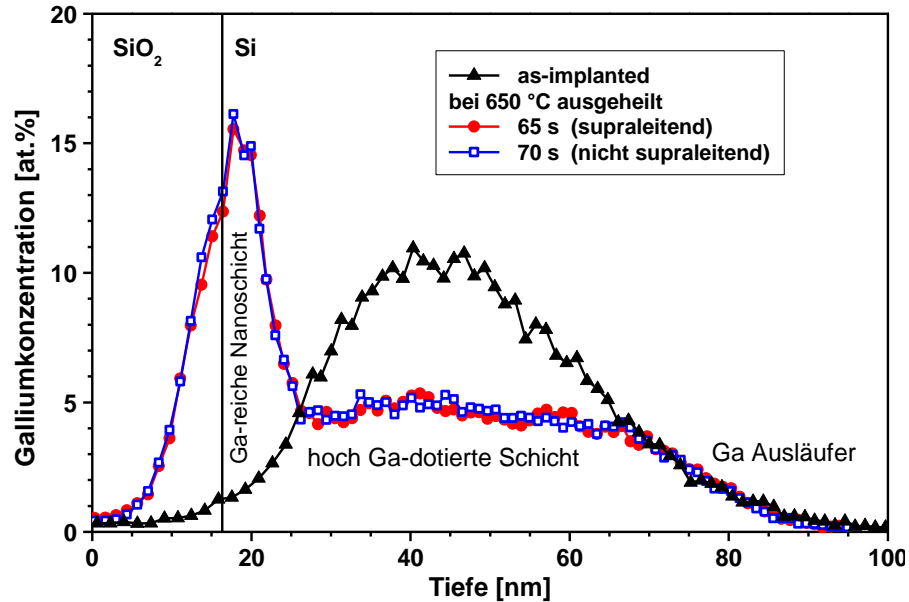


Abb. 40: Mit RBS gemessene Galliumverteilung nach der Implantation und Ausheilung bei 650°C für 65 bzw. 70 Sekunden. Das Profil ist praktisch unabhängig von der Ausheilzeit (1 – 90 Sekunden) und der Ausheiltemperatur (600 – 700°C).

Die elektrischen Eigenschaften der Schichten wurden temperaturabhängig an quadratischen van der Pauw-Strukturen untersucht. Für einige bei 650°C und verschiedenen Zeiten ausgeheilte Schichten ist der temperaturabhängige Schichtwiderstand in Abbildung 41 dargestellt. Wie bereits ausführlich diskutiert, werden die Messungen oberhalb von 20 K vom Substrat beeinflusst. Bei Temperaturen unterhalb von 20 K werden die Eigenschaften der hochdotierten und der Gallium-reichen Grenzflächenschicht gemessen. Die Kurven zeigen den drastischen Effekt der Ausheilbedingungen auf die elektrischen Eigenschaften. Es ergibt sich mit längerer Ausheilzeit ein deutlicher Anstieg des Schichtwiderstandes bei 10 K. Im Bereich des Übergangs in den supraleitenden Zustand wird der negative Gradient mit der Ausheilzeit größer und auch der Restwiderstand in der supraleitenden Phase steigt an. Daneben verbreitert sich der Übergang zur Supraleitung und die kritische Temperatur sinkt, bis nach einer Ausheilzeit von 70 Sekunden keine Supraleitung mehr beobachtet wird. Die Schichten verlieren aber nicht nur ihre supraleitenden Eigenschaften, der Schichtwiderstand steigt mit sinkender Temperatur stark an, was vielmehr einem isolierenden Zustand zugeordnet werden kann. Vergleichbare Beobachtungen wurden an dünnen Galliumfilmen gemacht, die bei tiefen Temperaturen abgeschieden wurden [47]. Dort kommt es mit Verringerung der Schichtdicke von 1,5 nm auf 1,2 nm ebenfalls zu einem Supraleiter-

Isolator-Übergang. Bei den in Abbildung 41 dargestellten Ergebnissen wird der Trend im für den Supraleiter-Isolator-Übergang kritischen Zeitfenster von 60 – 70 Sekunden zum Teil gebrochen. Da die Proben nach der Implantation aus einem 4-Zoll-Wafer gesägt wurden, können sie sich im Ausgangszustand vor der Ausheilung unterscheiden. Zusammen mit technisch bedingten Abweichungen im Ausheilzyklus können diese Fehler vor allem im kritischen Bereich des Supraleiter-Isolator-Übergangs signifikante Auswirkungen auf das elektrische Transportverhalten haben. Aber auch die isolierenden und bei weniger als 90 Sekunden ausgeheilten Schichten zeigen unterhalb von 10 K interessante Eigenschaften. Im Temperaturbereich des Einsetzens der Supraleitung (5 – 7 K) zeigen die isolierenden Schichten einen sprunghaften Anstieg des Schichtwiderstandes.

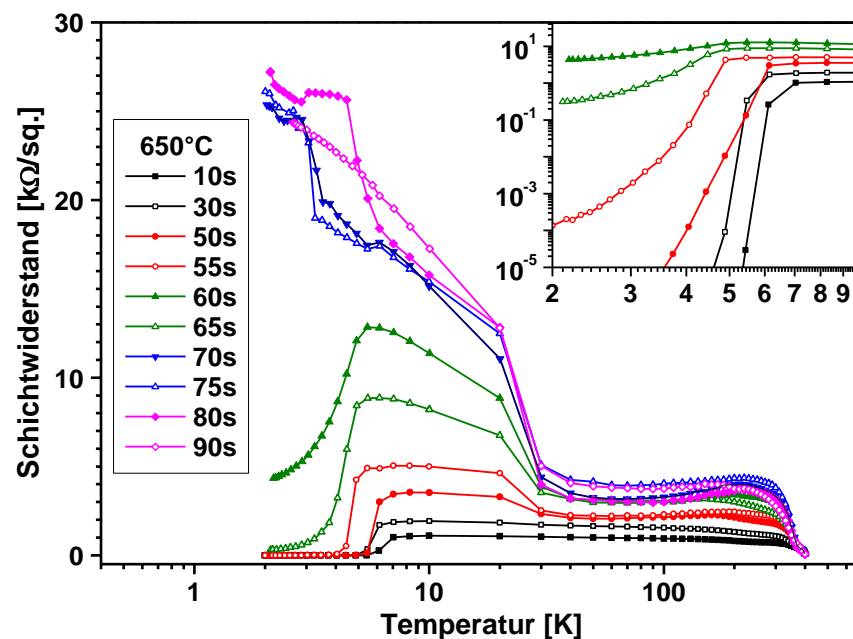


Abb. 41: Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur für Schichten, die bei 650°C mit verschiedenen Zeiten ausgeheilt wurden. Im Inset ist der Übergang in den supraleitenden Zustand vergrößert gezeigt.

Daneben zeigen die Widerstandskurven ein Minimum bei rund 5,5 K. Diese beiden Details des temperaturabhängigen Widerstandes stimmen mit den Ergebnissen von Jaeger et al. an dünnen Galliumfilmen überein [47]. Allerdings beobachten Jaeger et al. im isolierenden Zustand einen mit sinkender Temperatur über mehrere Größenordnungen wachsenden Widerstand. Im Gegensatz dazu zeigen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten nur einen definierten Sprung von rund 7 kΩ/sq. Dieser Unterschied kann mit dem mehrschichtigen Aufbau der Gallium-implantierten SiO₂/Si-Schichten erklärt werden. Wie in Kapitel 4.3. gezeigt wurde, ist nach dem Entfernen der Gallium-reichen Grenzflächenschicht die tiefer liegende, hoch Gallium-dotierte Schicht auch bei tiefen Temperaturen leitfähig und hat einen Widerstand im Bereich von 13 kΩ/sq. Wenn die Gallium-reiche Grenzflächenschicht isolierend wird, existiert noch ein

paralleler Strompfad. Somit kommt es bei der kritischen Temperatur nur zu einem Sprung des Schichtwiderstandes um einige $k\Omega$ und mit weiter sinkender Temperatur werden die Eigenschaften der normalleitfähigen, hochdotierten Siliziumschicht gemessen. Ähnlich wie die sprunghaften Widerstandsabfälle beim Übergang zur Supraleitung könnte der sprunghafte Widerstandsanstieg in den isolierenden Schichten auf einen superisolierenden Zustand deuten. Demzufolge könnte es mit längerer Ausheilzeit zu einem Quantenphasenübergang kommen, wie er in Kapitel 2.4. erläutert wurde.

Ein Vergleich mit den in der Literatur untersuchten dünnen Schichten macht auch deutlich, warum sich die mit RBS bestimmte Galliumverteilung in den supraleitenden und isolierenden Schichten nicht unterscheidet. Die bei tiefen Temperaturen abgeschiedenen Metallfilme zeigen den Supraleiter-Isolator-Übergang bei einer Dickenänderung von lediglich 0,1 nm [47]. In granularem Aluminium zum Beispiel findet ein Metall-Isolator-Übergang statt, wenn sich die Dicke des isolierenden Substrates (Ge oder Al_2O_3) um weniger als 0,5 nm ändert. In ähnlicher Weise könnten kleine Veränderungen in der Schichtstruktur oder chemischen Zusammensetzung der Gallium-reichen Grenzflächenschichten zu dem beobachteten Supraleiter-Isolator-Übergang führen. In Kapitel 4.4.2. wurde gezeigt, dass die Oxidation des Galliums zum Verlust der supraleitfähigen Eigenschaften führt. Mit längerer Ausheilzeit könnte ein Teil des Galliums an der SiO_2/Si -Grenzfläche oxidiert werden, wodurch der Schichtwiderstand ansteigt und es zu einem Phasenübergang kommt. Weiterhin sind kleine Änderungen in der Größe der Ausscheidungen eine mögliche Ursache. Diese Effekte können aber auch mit Untersuchungsmethoden wie TEM nur sehr schwer nachgewiesen werden. Für die Untersuchung des Übergangs scheint aber nur der Schichtwiderstand in der normalleitenden Phase und nicht dessen mikroskopische Ursache von Bedeutung zu sein.

In Abbildung 42 ist der bei 10 K gemessene Schichtwiderstand für die bei verschiedenen Zeiten ausgeheilten Schichten dargestellt. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurden für die Ausheilung bei 650°C zwei Probenserien untersucht. Offensichtlich scheint es ein Widerstandskriterium für den Supraleiter-Isolator-Übergang bei den Gallium-reichen Grenzflächenschichten zu geben. Unabhängig von der Ausheiltemperatur existiert zwischen den supraleitenden und isolierenden Schichten von 11,5 – 15,2 $k\Omega/sq.$ eine Lücke im Widerstand. Bei einer RTA-Temperatur von 700°C findet der Übergang bereits zwischen 30 s und 60 s statt. Kleinere Temperaturen von 600°C führen bei längeren Ausheilzeiten zu einem wesentlich langsameren Anstieg des Schichtwiderstands. Das deutet auf thermisch getriebene Veränderungen in der Mikrostruktur, die wiederum die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Die gefundene Lücke im Widerstand stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Jaeger et al. [47] überein, obwohl die dünnen Galliumschichten eine andere Zusammensetzung und Struktur haben. In anderen Arbeiten wurde aber gezeigt, dass die für Supraleitung notwendige Schichtdicke von dünnen Galliumfilmen vom Substrat abhängt [48] und der Zusammenhang von Schichtwiderstand und kritischer Temperatur dieser Filme unabhängig von der Filmdicke erhalten bleibt.

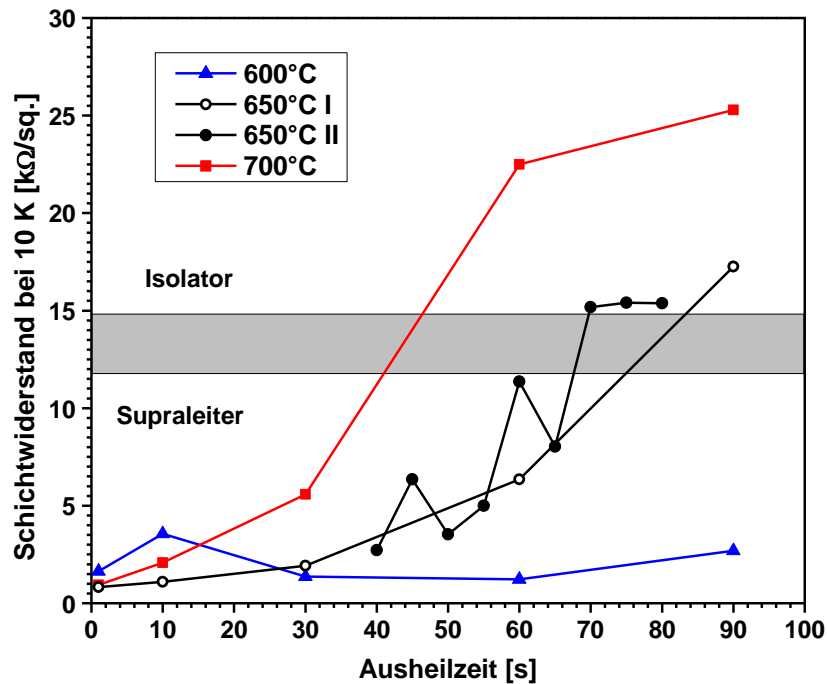


Abb. 42: Der bei 10 K gemessene Schichtwiderstand als Funktion der Ausheilzeit für die verschiedenen Ausheiltemperaturen. Zwischen den supraleitenden und isolierenden Schichten scheint es eine Lücke im Widerstand zu geben. Die Linien dienen der besseren Darstellung.

Die vorliegenden Ergebnisse bekräftigen die Vermutung eines Widerstandskriteriums für den Supraleiter-Isolator-Übergang. Bei einem Vergleich mit dem kritischen Widerstand für den Phasenübergang zwischen dem supraleitenden und isolierenden Zustand muss beachtet werden, dass dieser für $T = 0$ K definiert ist (vgl. Kap. 2.4.). Der Wert des kritischen Widerstandes muss somit aus den Messungen bei endlichen Temperaturen angepasst oder aus Skalengesetzen gewonnen werden [65, 66]. Die in Abbildung 41 dargestellten Messungen deuten auf einen kritischen normalleitenden Widerstand von weniger als $6 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$, wenn ein vollständiger Widerstandsabfall in der supraleitenden Phase vorausgesetzt wird. Aus den Messungen von Jaeger et al. [47] ergibt sich ein kritischer Widerstand in der Nähe des Quantenwiderstandes für Ladungsträgerpaare von $R_Q = 6,45 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ Eine genaue Angabe des kritischen Widerstandes für die Gallium-reichen Grenzflächenschichten gestaltet sich aber aufgrund der parallel liegenden leitfähigen hochdotierten Siliziumschicht als sehr schwierig. Es können immer nur der effektive Widerstand und die effektive Ladungsträgerkonzentration beider Schichten bestimmt werden.

Tieftemperatur-Hall-Messungen an dünnen Galliumfilmen zeigen, dass diese Elektronenleiter sind [169]. Dies steht im Gegensatz zu der an den Gallium-reichen Schichten gemessenen Löcherleitung (siehe Kapitel 4.3.). Neben dem Widerstandskriterium für den Supraleiter-Isolator-Übergang soll im Folgenden auch die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Ausheiltemperatur untersucht werden. Um die Genauigkeit der ermittelten Ladungsträgerkonzentration zu erhöhen, wird die Ladungsträgerdichte aus der magnetfeldabhängigen Messung des

Hall-Widerstandes ρ_H ermittelt. Nach Gleichung (3.15) entspricht der Hall-Koeffizient dem Anstieg dieser Kurve (siehe Inset in Abb. 43). Bei Temperaturen oberhalb von 15 K kommt es zu einer starken Streuung der Messwerte für die Ladungsträgerkonzentration. Dies könnte an lokalen Aufladungseffekten in der mit Gallium hochdotierten Siliziumschicht liegen. Mit sinkender Temperatur fließt ein größer werdender Anteil des Messstromes durch die Gallium-reiche Grenzflächenschicht und es kommt zu weniger starken lokalen elektrischen Feldern, wodurch die Streuung der Messdaten kleiner wird. Für einige untersuchte Schichten sind die Ergebnisse in Abbildung 43 dargestellt.

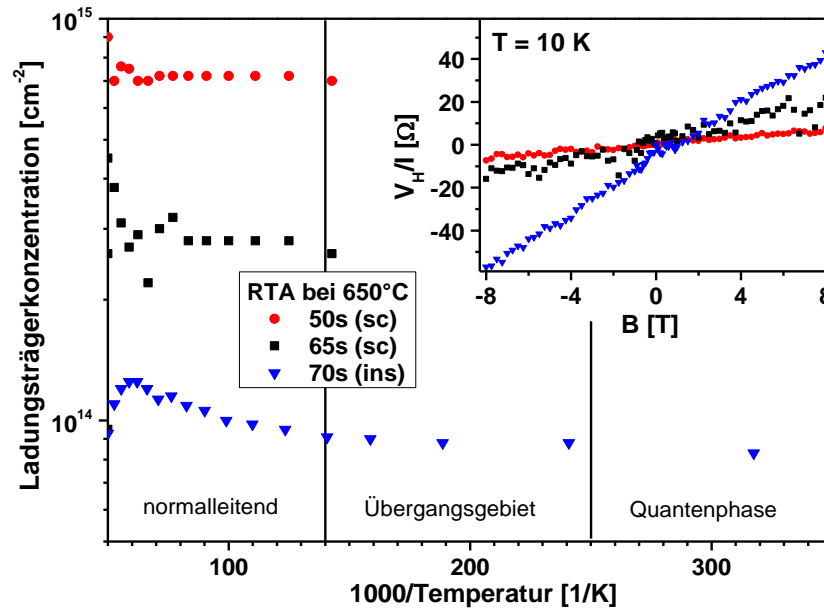


Abb. 43: Schichtladungsträgerkonzentration als Funktion der inversen Temperatur für ausgewählte supraleitende (sc) und isolierende (ins) Schichten. Die Temperaturbereiche für den normalleitenden und die Quantenphase sind eingezeichnet. Im Inset sind Beispiele für den magnetfeldabhängigen Hall-Widerstand bei 10 K gezeigt.

Wie für metallisch leitfähige Schichten erwartet wird, ist die Ladungsträgerkonzentration temperaturunabhängig. Es wird weiterhin deutlich, dass sich die Ladungsträgerkonzentration in den Schichten im normalleitenden Zustand unterscheidet. Für die supraleitenden Schichten liegt die Ladungsträgerkonzentration oberhalb der Sprungtemperatur bei $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. In der isolierenden Schicht sinkt die Konzentration auf $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Wird eine rund 10 nm Dicke der Gallium-reichen Grenzflächenschicht angenommen, entspricht dies einer Volumenkonzentration $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Das ist wesentlich mehr als die in Gallium-dotiertem Silizium für den MIT notwendige Konzentration von $1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [32]. An dieser Stelle soll auch darauf hingewiesen werden, dass in der isolierenden Schicht der Widerstand mit sinkender Temperatur stark ansteigt, obwohl die Ladungsträgerkonzentration konstant bleibt (vgl. Abb. 41 und 43). Dies kann durch die Anwesenheit von Korngrenzen und eine daraus resultierende thermisch aktivierte Bewegung der La-

ladungsträger erklärt werden [187]. In der Tat ist die Ladungsträgermobilität bei 10 K mit $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sehr gering und sinkt mit steigender Ladungsträgerkonzentration bis auf $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die gemessene Ladungsträgerkonzentration in den isolierenden Schichten sinkt im superisolierenden Zustand leicht exponentiell ab. Es kann eine Aktivierungsenergie von $45 \text{ } \mu\text{eV}$ zugeordnet werden. In diesem Zustand sollte nur die mit Gallium hochdotierte Schicht und nicht die Gallium-reiche Grenzfläche zum Hall-Signal beitragen. Somit wird das Ausfrieren der Ladungsträger im Bereich der Galliumausläufer (siehe Abb. 40) abgebildet.

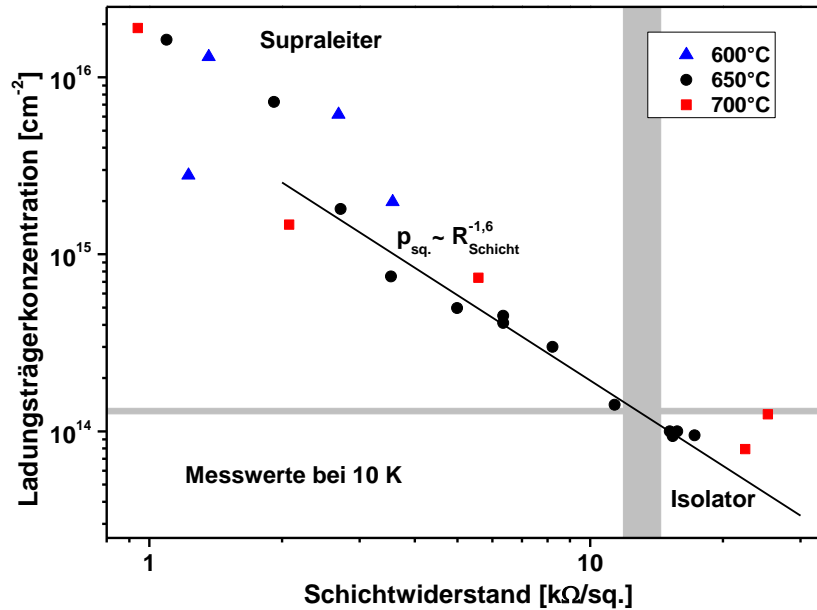


Abb. 44: Zusammenfassung der Abhängigkeit von Ladungsträgerkonzentration und Schichtwiderstand bei 10 K. Auch für diesen Zusammenhang kann ein Phasendiagramm definiert werden, in welchem die supraleitenden und isolierenden Schichten getrennt sind. Im Bereich des Übergangs können die Werte der bei 650°C ausgeheilten Schichten durch ein Potenzgesetz angepasst werden (durchgezogene Linie).

Aus den bei 10 K gemessenen Schichtwiderständen R_{Schicht} und Ladungsträgerkonzentrationen $p_{\text{sq.}}$ kann das in Abbildung 44 dargestellte Phasendiagramm erstellt werden. Offensichtlich gibt es zusätzlich zum kritischen Widerstand in den Schichten auch eine kritische Ladungsträgerkonzentration. In der Umgebung des Übergangs zwischen den supraleitenden und isolierenden Schichten können die Daten der bei 650°C ausgeheilten Schichten durch das Potenzgesetz $p \sim R^{-1,6}$ angenähert werden. Exponenten von Modellen für die stufenweise Coulomb-Blockade in granularen Strukturen oder Skalengesetzen für den Transport in dreidimensionalen Netzwerken liegen bei $-0,5$ bzw. $-0,15$ [55]. In zweidimensionalen perkolierenden Netzwerken existiert eigentlich kein Potenzgesetz, da der Hall-Koeffizient beim Einsetzen der Perkolations nicht divergiert. Diese Modelle sind somit für die Beschreibung des vorliegenden Systems ungeeignet.

Aus der Geraden in Abbildung 44 ergibt sich eine kritische Ladungsträgerkonzentration $p_c = 1,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bei einem kritischen Widerstand von $R_c = 12,9 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. Der Schnittpunkt verschiebt sich allerdings mit der Temperatur, obwohl der Exponent des Potenzgesetzes konstant bleibt. Im Bereich der kritischen Temperatur (6 K) sinkt p_c auf $1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und R_c steigt auf $15,7 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. Dieser Wert liegt im Bereich des von Fisher et al. berechneten universellen Widerstandes von $R = (8/\pi) R_Q = 16,4 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. [73]. Die Temperaturabhängigkeit des kritischen Widerstandes wurde auch für den Phasenübergang in TiN beobachtet [75]. Die Autoren folgerten, dass der Übergang nicht durch ein einfaches Skalengesetz mit einem universellen Widerstand beschrieben werden kann.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten geht nicht klar hervor, ob der beobachtete Supraleiter-Isolator-Übergang einem universellen Skalengesetz folgt oder nicht. Die Skalierung der Ladungsträgerkonzentration nahe T_c deutet auf einen kritischen Widerstand in der Nähe des universellen Widerstandes von rund $16 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ hin.

4.5. Diskussion der Ergebnisse

Die Struktur der ausgeheilten Schichten deckt sich mit den in Kapitel 3.2.1 dargestellten Erwartungen. Aufgrund der hohen implantierten Galliumdosis und der niedrigen Schmelztemperatur von Gallium bilden sich während der Ausheilung an Stellen mit einer erhöhten Galliumkonzentration Schmelzkeime, wodurch die Festphasenepitaxie gestört wird [106]. Deshalb sind die Schichten bei niedrigen Ausheiltemperaturen polykristallin. Da die Galliumkonzentration weit über der Gleichgewichtslöslichkeit liegt, kommt es zur Bildung von Gallium-reichen Ausscheidungen. Über die in der Literatur dargestellten Zusammenhänge hinausgehend zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, dass die Verteilung der Gallium-reichen Ausscheidungen in der implantierten Schicht durch das Aufbringen von dünnen Deckschichten beeinflusst werden kann. Während die Implantation einer freien Siliziumoberfläche eine gleichmäßige Verteilung der Ausscheidungen in der dotierten Schicht zur Folge hat, findet nach der Implantation durch eine dünne Deckschicht eine starke Umverteilung zur Deckschicht/Halbleiter-Grenzfläche statt. Es ist zwar bekannt, dass Oberflächen und Grenzflächen als Senken für diffundierende Dotanden wirken [145, 188], die vorliegenden Ergebnisse deuten aber auf einen anderen Effekt hin, welcher für das untersuchte Materialsystem bisher in der Literatur noch nicht diskutiert wurde. Infolge der Implantation durch die Deckschicht werden mechanische Spannungen erzeugt [158, 159, 160, 161] und während der Ausheilung durch die Umverteilung des Galliums abgebaut. Das Gallium diffundiert nur sehr langsam durch die Deckschicht [146] und reichert sich deshalb an der Grenzfläche zur Deckschicht an. Dadurch entsteht eine 10 nm dünne Schicht mit einer mittleren Galliumkonzentration von bis zu 20 at.%.

In früheren Arbeiten wurde immer versucht, durch lange Ausheilzeiten bei niedrigen Temperaturen einkristalline Schichten herzustellen und die Umverteilung des Galliums zu verhindern [103, 164, 105]. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen aber, dass die Umverteilung schon nach wenigen Millisekunden abgeschlossen ist. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde erstmalig ein anderer Ansatz gewählt. Dieser zeigt auf, dass bei Ausheiltemperaturen über 800°C einkristalline Schichten hergestellt werden können. Oberhalb dieser Temperatur ist die Festphasenepitaxie schneller als das Wachstum der Kristalle aus den Schmelzkeimen. In den einkristallinen Schichten kommt es kaum zur Umverteilung des implantierten Galliums, obwohl es dennoch nicht im Kristallgitter eingebaut sein muss, sondern sich auch auf Zwischengitterplätzen befinden kann.

Die in der Literatur verfügbaren Untersuchungen beschränken sich häufig auf die Struktur der Schichten [103, 164, 105] oder deren elektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur [146, 164, 162, 163, 165, 166]. Im Gegensatz dazu wurden in der vorliegenden Arbeit beide Eigenschaften gemeinsam betrachtet und das elektrische Transportverhalten in einem weiten Temperaturbereich untersucht. Auch wenn keine strukturellen Unterschiede festgestellt werden konnten, bildet sich bei einer Erhöhung der Ausheiltemperatur von 500°C auf 700°C in den mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten an der Grenzfläche von Deckschicht und Halbleiter eine metallisch leitfähige Schicht, die unterhalb von 7 K supraleitend wird. Nach dem Entfernen der Deckschicht und damit der Gallium-reichen Grenzflächenschicht durch nasschemisches Ätzen wird keine Supraleitung mehr beobachtet. Das Ätzen ermöglicht die Untersuchung des Gallium-dotierten Siliziums und zeigt, dass die isolierten Gallium-reichen Ausscheidungen die normalleitenden Eigenschaften kaum beeinflussen. Für nahezu alle untersuchten Schichten wird ein temperaturunabhängiger Schichtwiderstand gemessen, welcher mit der Ladungsträgerkonzentration von $2 - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ oberhalb des MIT ($1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) erklärt werden kann. Die gefundenen Ladungsträgerkonzentrationen sind unabhängig von den Präparationsparametern und liegen im Bereich der Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in Silizium [97]. Aus der Literatur sind Ladungsträgerkonzentrationen in Gallium-dotiertem Silizium von bis zu $5,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bekannt [146, 164, 162, 163, 165, 166].

Eine hohe Gallium-Dotierung führt nicht zur Ausbildung einer supraleitfähigen Schicht in Silizium. Erst durch die hohe Galliumkonzentration an der Grenzfläche kann sich ein kohärentes Cooper-Paar-Kondensat ausbilden. Dadurch können zum ersten Mal die Eigenschaften Gallium-reicher Ausscheidungen mit elektrischen Messungen analysiert werden. Obwohl die Schichten nicht aus reinem Gallium bestehen, ist die kritische Temperatur von 7 K mit den Eigenschaften von dünnen amorphen Galliumfilmen vergleichbar [47, 52, 189, 54]. Die kritischen Magnetfelder von mehr als 10 T ähneln ebenfalls den Werten von Gallium-Einschlüssen in porösen Gläsern [50, 51]. Somit ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die kritischen Parameter von amorphen Ausscheidungen mit denen des reinen Elements in der amorphen Phase vergleichbar sind. Nach dem Entfernen der Gallium-reichen Schicht wird keine Supraleitung mehr beobachtet. Somit soll-

ten die isolierten Ausscheidungen keinen Einfluss auf die Supraleitung haben. Es kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, ob diese Ausscheidungen selbst supraleitend werden. In diesem Fall würde man aber bei der kritischen Temperatur einen partiellen Abfall des Widerstandes erwarten [172].

Bei den Untersuchungen wurden kritische Stromdichten von mehr als 1 kA/cm^2 erreicht, wodurch die Schichten für Anwendungen im Gebiet der supraleitenden Mikroelektronik interessant werden [182, 183]. Da sich mit Standardmethoden der Mikroelektronikindustrie supraleitende Leiterbahnen von wenigen μm Breite herstellen lassen, sind die hier erstmals untersuchten Schichten eine sehr gute Alternative zu den üblicherweise verwendeten Nb/Al-Filmen auf Siliziumsubstraten [3]. In zukünftigen Arbeiten müssen dafür aber noch die Möglichkeiten zum Einbringen von Josephson-Kontakten untersucht werden [184].

Eine Auswertung der supraleitenden Eigenschaften erfolgte im Rahmen der BCS-Theorie [43]. Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ergibt sich zu $\xi_{GL} = 6 \text{ nm}$. Aufgrund der großen Londonschen-Eindringtiefe von $\lambda_L = 58 \mu\text{m}$ konnten keine Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt werden. Es handelt sich um einen konventionellen Typ-II-Supraleiter, der sich aufgrund der kleinen freien Weglänge der Ladungsträger (1,2 nm) im „dirty limit“ befindet [45]. Die kleine freie Weglänge ist auch der Grund, warum die Cooper-Paare nicht sehr tief in den normalleitenden Bereich eindringen können und die effektiv supraleitende Schichtdicke mit rund 20 nm der Gallium-reichen Grenzfläche entspricht.

Die Veränderung der Ausheilzeit ermöglicht die Untersuchung des Supraleiter-Isolator-Übergangs [65, 66], welcher häufig in Abhängigkeit der Schichtdicke oder Kristallstruktur diskutiert wird [47, 55]. Da der Übergang zum Beispiel bei einer Schichtdickenänderung von weniger als 1 nm auftreten kann, ist zu erklären, warum bei den in Abschnitt 4.4.3. untersuchten Schichten keine strukturellen Unterschiede beobachtet wurden. In Übereinstimmung mit der Literatur hat sich aber gezeigt, dass weniger die Mikrostruktur als vielmehr der normalleitende Widerstand der entscheidende Parameter für den Übergang ist [48]. Ist der normalleitende Schichtwiderstand kurz oberhalb der kritischen Temperatur kleiner als $15,7 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$, werden die Schichten supraleitend und andernfalls isolierend. Dieser kritische Wert liegt in guter Näherung bei dem theoretisch berechneten universellen Widerstand von $16,4 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ [73].

Kapitel 5

Supraleitende Schichten in Germanium

Während sich die Gallium-reichen Schichten in Silizium aufgrund der kritischen Parameter des supraleitenden Zustandes vor allem für technische Anwendungen anbieten, ist die Analyse vergleichbarer Schichten in Germanium für die Grundlagenforschung interessant. Nachdem im letzten Kapitel die Struktur und Eigenschaften von Gallium-reichen Ausscheidungen in Silizium ausführlich untersucht und diskutiert wurden, sollen die gewonnenen Erkenntnisse nun auf Germanium angewendet werden. Aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften, wie z. B. der Gleichgewichtslöslichkeit, der Diffusion oder der Akzeptorniveaus von Gallium in Germanium, kann das Substratmaterial sowohl das Umverteilungsverhalten des Galliums als auch das elektrische Transportverhalten beeinflussen. Es muss somit die Frage beantwortet werden, wie sich die kritischen Parameter des supraleitenden Zustandes Gallium-reicher Ausscheidungen bei der Verwendung von Germaniumsubstraten ändern. Germaniumsubstrate sind sehr interessant, da Germanium im Gegensatz zu Silizium bei hoher Gallium-Dotierung supraleitend werden kann. Der Unterschied kann mit der verschiedenen Bandstruktur und den Störstellenniveaus (vgl. Kapitel 2.1.) sowie dem Einfluss auf das Phononenspektrum erklärt werden. Ätzexperimente in Germanium ermöglichen somit einen direkten Vergleich zwischen den supraleitenden Eigenschaften von Gallium-reichen Ausscheidungen und Gallium-dotiertem Germanium. Damit sollten sich neue Erkenntnisse über den Ursprung der Supraleitung in Gallium-dotiertem Germanium ergeben.

5.1. Oberfläche und Schichtstruktur nach der Implantation

Wie bereits in Kapitel 3.1.1. skizziert wurde, hat die SiO_2 -Deckschicht bei der Implantation von Gallium in Germanium zwei Funktionen. Zum einen wird die Zerstäubungsausbeute an der Oberfläche reduziert und dadurch die bei einer Implantationsenergie von 100 keV maximal erreichbare Galliumkonzentration von 15 at.% auf 30 at.% erhöht. Daneben muss die Oberfläche während der Implantation geschützt werden, da es aufgrund der hohen Beweglichkeit der bei der Implantation entstandenen Punktdefekte zu porösen Oberflächen kommen kann [87, 88, 89, 90, 91, 92]. Ein Nachteil dieser Schutzschichten, das Ionenstrahlmischen, wurde ebenfalls im 3. Kapitel diskutiert. Um bei der Implantation möglichst wenig Silizium und Sauerstoff in das Germanium zu mischen, wurde zunächst eine 13 nm dicke SiO_2 -Deckschicht genutzt. Die Oberfläche wurde nach der Implantation von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium mit Raster-Elektronenmikroskopie (SEM) und Raster-Kraftmikroskopie (AFM) untersucht. In Abbildung 45 sind ausgewählte Bereiche der

Oberfläche abgebildet. Auf dem SiO_2 entstehen zufällig verteilte zylindrische Strukturen mit einem typischen Durchmesser von 500 nm und einer Höhe von bis zu 30 nm. Bei der Erklärung des Effektes muss beachtet werden, dass die SiO_2 -Deckschicht während der Implantation immer dünner wird. Eine Abschätzung mit der Formel von Bohdansky [81] und den experimentellen Daten von Carcia-Rosales et al. [190] ergibt, dass rund 8 nm der SiO_2 -Schicht abgetragen werden. Aufgrund der Amorphisierung bei der Implantation verringert sich die Dichte des Germaniums und es dehnt sich aus [191, 192]. Die geschwächte SiO_2 -Deckschicht kann dem resultierenden Druck nicht mehr standhalten und bricht auf. Wenn die Dicke der SiO_2 -Schicht auf 30 nm vergrößert wird, sind die Oberfläche sowie die SiO_2/Ge -Grenzfläche auch nach der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium sehr glatt (siehe Abb. 46).

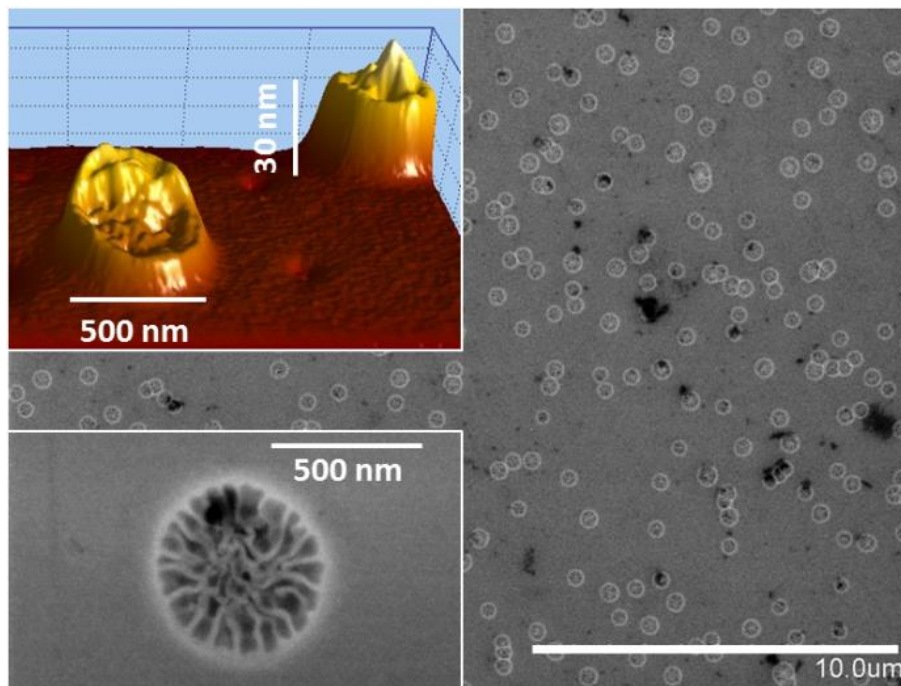


Abb. 45: Die Oberflächenstruktur von Germanium mit 13 nm SiO_2 -Deckschicht nach der Implantation von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium, welche mittels Raster-Elektronenmikroskopie (großes Bild und Ausschnitt links unten) und Raster-Kraftmikroskopie (links oben) untersucht wurde.

Im Gegensatz zu Gallium-implantiertem Silizium (siehe Kapitel 4.1.) können Gallium und Germanium aufgrund der ähnlichen atomaren Masse in RBS-Messungen nicht voneinander getrennt werden. Die Verteilung des implantierten Galliums wurde aus diesem Grund mit SIMS untersucht. In Abbildung 46 sind als Beispiel die Ergebnisse einer mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schicht dargestellt. Die Galliumverteilung entspricht den in Kapitel 3.1.1. dargestellten Simulationen und weist eine Maximalkonzentration von 8 at.% auf, welche bei der hohen Dosis von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ auf 13 at.% ansteigt. Der Effekt des Ionenstrahlmischens wird an der ebenfalls gemessenen Sauerstoff- bzw. Siliziumverteilung deutlich. TEM-Untersuchung zeigen eine

homogene amorphe Schicht von etwa 90 nm Dicke und eine unscharfe Grenzfläche zum kristallinen Substrat (Abb. 46).

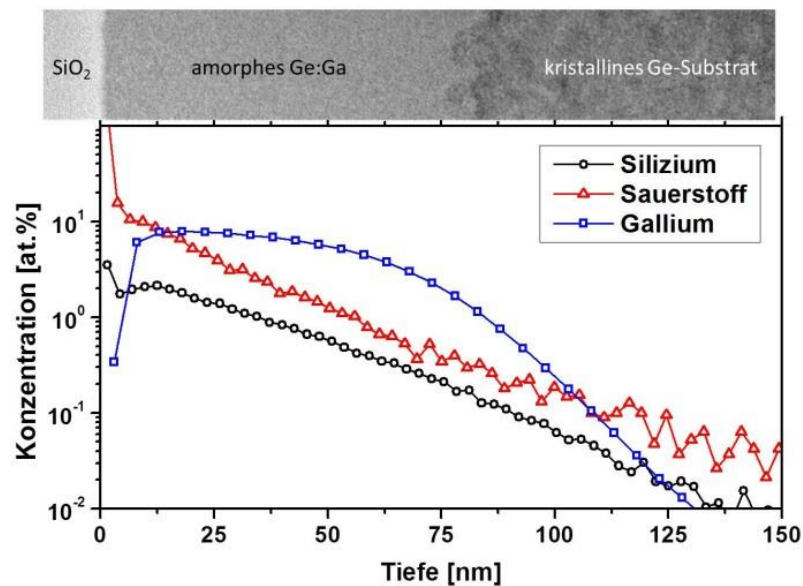


Abb. 46: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenquerschnittes (oben) und SIMS-Tiefenprofile von Silizium, Sauerstoff und Gallium in Germanium nach der Implantation von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium mit 100 keV durch eine SiO₂-Deckschicht. Vor der SIMS-Messung wurde die SiO₂-Deckschicht entfernt.

5.2. Mikrostruktur nach der Ausheilung

Wie bei Gallium-implantiertem Silizium wird für die Rekristallisation der implantierten Schichten eine 60 Sekunden RTA-Ausheilung in Argon-Atmosphäre verwendet. In Kapitel 3.1.2. wurde diskutiert, dass ein niedriger Schichtwiderstand und hohe elektrische Aktivierung durch eine Ausheilung bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur von Germanium erreicht wird. Diese liegt bei 937°C [193] und deshalb wurden RTA-Temperaturen von 830°C bis 910°C genutzt.

5.2.1. Kristallisation und Fremdatomcluster

Amorphisierte schwach dotierte Germaniumschichten kristallisieren bereits bei Temperaturen über 300°C durch Festphasenepitaxie [194]. Über den Einfluss hoher Galliumkonzentrationen auf die Festphasenepitaxie in Germanium ist nur wenig bekannt. Deshalb wurde das Rekristallisationsverhalten der amorphen Gallium-implantierten Germaniumschichten in Abhängigkeit von Ausheiltemperatur und Implantationsdosis mittels RBS untersucht. Während die Verwendung kleiner Energien (1,2 MeV) die Empfindlichkeit an der Oberfläche erhöht, können mit großen

Energien (1,7 MeV) tiefe Schichten analysiert werden. Die Ergebnisse einiger ausgewählter Proben nach dem Ätzen der SiO₂-Deckschicht mit verdünnter Flusssäure sind in Abbildung 47 dargestellt. Da die Schichten nach der Implantation amorph sind, ist die Höhe des Schadenspeaks im „as-implanted“ Spektrum mit dem „random“ Spektrum identisch. Es ist zu erkennen, dass die amorphe Schichtdicke im Gegensatz zum Rekristallisationsverhalten kaum von der implantierten Galliumdosis abhängt. Für die kleine Dosis von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium (Abb. 47a) und einer Ausheilung bei 850°C, sinkt die Rückstreurrate im kanalisierten Spektrum fast auf das Niveau eines nicht implantierten Einkristalls („virgin“ Spektrum) [22]. Bei der Ausheilung läuft somit eine Festphasenepitaxie ab und die Schichten werden einkristallin [106]. Die leichte Überhöhung der Spektren bei den mit 870°C bzw. 910°C ausgeheilten Schichten an der Germaniumoberfläche kann durch eine dünne amorphe Deckschicht verursacht werden, wenn z. B. nach dem Ätzen dünne Reste der SiO₂-Deckschicht zurückgeblieben sind.

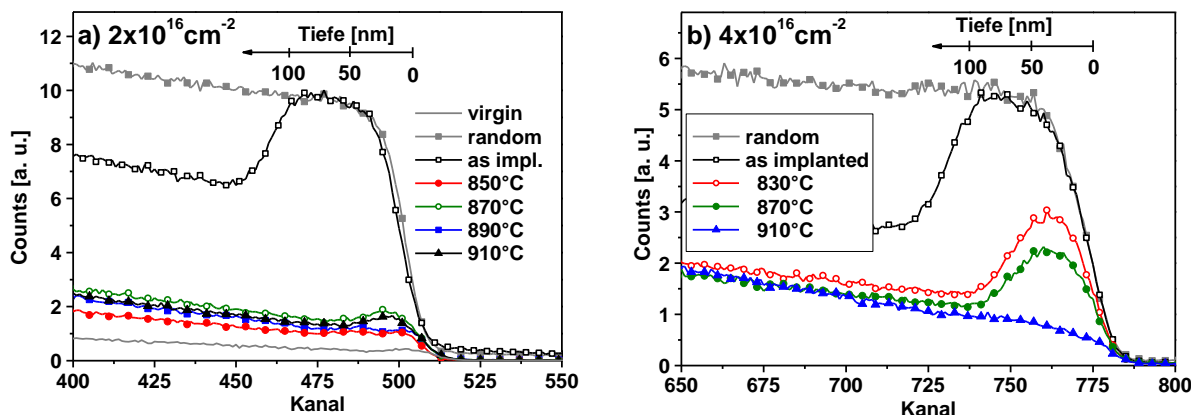


Abb. 47: RBS-Spektren der mit (a) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (1,2 MeV He⁺) und (b) $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (1,7 MeV He⁺) Gallium-implantierten Germaniumschichten mit der Tiefenskala für Germanium. Vor den Messungen wurde die SiO₂-Deckschicht entfernt.

In Abbildung 47b sind die Ergebnisse der RBS-Untersuchungen an mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilten Schichten dargestellt. Auch hier scheint die Rekonstruktion des Kristallgitters hauptsächlich durch die Festphasenepitaxie zu erfolgen. Bis zu einer Ausheiltemperatur von 870°C sind aber noch Schadenpeaks im Spektrum zu erkennen. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 910°C werden auch diese Defekte entfernt. Da die Struktur der implantierten Schicht nach der Ausheilung von der implantierten Dosis abhängt, scheint die Galliumkonzentration und -verteilung der Schlüssel zum Verständnis des Rekristallisationsverhaltens zu sein. Eigentlich sollten elektrisch aktive Dotanden die Geschwindigkeit der Epitaxie erhöhen, allerdings können hohe Galliumkonzentrationen, ähnlich wie im Silizium, auch zur verstärkten Bildung von Kristallisationskeimen führen, welche die Festphasenepitaxie stören [106]. Die Implantation kleiner Galliumdosen oder eine verstärkte Dif-

fusion bei hohen Ausheiltemperaturen (siehe Kapitel 5.2.2.) hat eine geringere Galliumkonzentration in der Schicht zur Folge, wodurch die Festphasenepitaxie ungestört ablaufen kann.

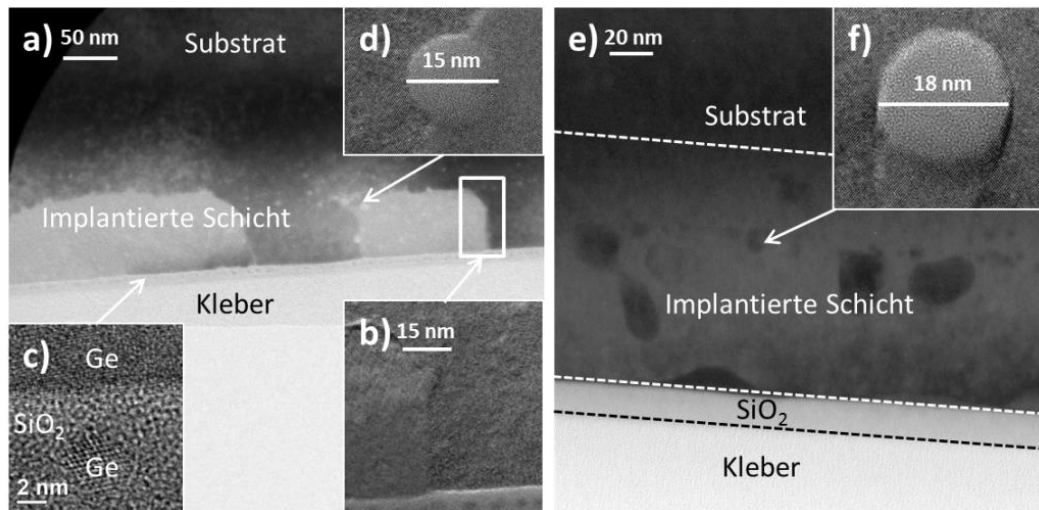


Abb. 48: Hochauflösende Querschnitts-TEM-Bilder der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei (a) 830°C und (e) 890°C mit RTA ausgeheilten Schichten. (b) Detailaufnahme der Grenze zwischen unterschiedlich orientierten Körnern. (c) Hochauflösende Abbildung eines Ge-Nanoclusters aus der Kette im Oxid. (d), (f) Amorphe Ausscheidungen bestehen aus $\text{SiO}_{x < 2}$.

Um einen detaillierteren Einblick in die Mikrostruktur der Schichten zu erhalten, wurde Querschnitts-TEM verwendet. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten vor dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht dargestellt. Nach der Ausheilung bei 830°C besteht die implantierte Schicht aus verschiedenen orientierten einkristallinen Körnern (Abb. 48a). Diese Körner haben eine typische Dicke von 50 – 100 nm, was der Dicke der durch die Implantation amorphisierten Schicht entspricht. Die laterale Ausdehnung beträgt einige 10 bis mehr als 100 nm. Aufgrund einer ungestörten Festphasenepitaxie haben einige dieser Körner die gleiche Kristallorientierung wie das Substrat. Kristallines Germanium hat wie Silizium und Diamant eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur. Das Hauptelement ist eine Kette aus Atomen entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung, wobei die Bindungen zwischen den Atomen in die $\langle 111 \rangle$ Richtung zeigen [195]. Kommt es bei der Festphasenepitaxie von einem (100) orientierten Kristall zu Störungen an der Grenzfläche zwischen amorphem und kristallinem Bereich, entstehen aufgrund der Gittergeometrie (111) orientierte Oberflächen, an denen die weitere Kristallisation abläuft [104, 195]. Deshalb sollten die in Abbildung 48a erkennbaren, missorientierten Körner um $54,7^\circ$ von der (100) Richtung verdreht und hauptsächlich (111) orientiert sein. In detaillierten Untersuchungen konnten solche Körner identifiziert werden. Vollständiges epitaktisches Rückwachstum wurde für die bei 890°C ausgeheilte und in Abbildung 48e dargestellte Schicht gefunden. Gallium-reiche Ausscheidungen sind vor allem an Korngrenzen und Grenzflächen zu erwarten. Wie aus Abbildung 48b hervorgeht, haben diese Bereiche in den vorliegenden Schichten eine

homogene Kristallstruktur und es gibt keine Anzeichen für Korngrenzenbedeckung oder Fremdphasen.

In dem Übersichtsbild 48a und der Detailaufnahme 48b ist eine Kette aus dunklen Clustern in der SiO_2 -Deckschicht zu erkennen. Eine hochauflösende Aufnahme dieser Cluster ist in Abbildung 48c dargestellt. Diese zeigt eine runde kristalline Struktur mit einem typischen Durchmesser von 4 nm, die im SiO_2 eingebettet ist. Eine Messung der Gitterparameter zeigt, dass es sich um Cluster aus reinem Germanium handelt. Solche Effekte sind aus Untersuchungen an SiO_2/Si -Grenzflächen gut bekannt und von L. Röntzsch et al. wurde ein Modell für deren Entstehung entwickelt [196]. Aufgrund des Ionenstrahlmischens werden nicht nur Sauerstoff und Silizium in das Germanium gemischt, sondern auch Germanium in die SiO_2 -Deckschicht. Während der Ausheilung kommt es dann zur spinodalen Entmischung in SiO_2 und Germanium, wodurch sich die Nanocluster bilden.

Bei genauer Analyse des Übersichtsbildes 48a fallen unregelmäßig verteilte, helle Punkte im Bereich der implantierten Schicht auf. Diese amorphen Gebiete haben einen Durchmesser von 3 – 18 nm und eines ist in Abbildung 48d vergrößert dargestellt. Die chemische Zusammensetzung wurde mit EDX untersucht und zeigt, dass es sich um SiO_x - ($x = 1..2$) Cluster handelt. Nach der Ausheilung bei 830°C wurden die Ausscheidungen hauptsächlich an Korngrenzen gefunden. Auch die einkristallinen Schichten nach der Ausheilung bei 890°C enthalten diese amorphen Cluster, wobei diese vorwiegend in einer Tiefe von 60 – 80 nm lokalisiert sind. In dieser Tiefe liegt das Maximum der Energiedeponierung während der Implantation. Das lässt die Folgerung zu, dass sich der Sauerstoff ähnlich wie in Silizium aufgrund der hohen Defektdichte an den Grenzflächen sammelt [197, 198, 199]. Tatsächlich beobachtete Scapellato et al. [200] GeO-Nanocluster nach der Implantation von Sauerstoff in Germanium in der Tiefe der höchsten Energiedeponierung während der Implantation, da sich dort die höchste Konzentration an Vakanzen befindet. Aufgrund des Ionenstrahlmischens ist in den hier untersuchten Schichten auch Silizium enthalten. Die Bildung von $\text{SiO}_{x<2}$ -Clustern während der Ausheilung ist aufgrund der höheren Bindungsenergie chemisch gegenüber GeO-Clustern bevorzugt [201].

Die detaillierten Untersuchungen geben einen Einblick in die Mikrostruktur der Schichten. Es wurde eine Reihe von interessanten Details identifiziert und erklärt, aber keine Hinweise auf Galliumcluster oder Gallium-reiche Ausscheidungen gefunden.

5.2.2. Galliumdiffusion und -verteilung

Aufgrund der hohen Galliumkonzentration weit oberhalb der Gleichgewichtslöslichkeit wird eine starke Umverteilung während der Ausheilung erwartet [22]. Dies wird durch die in Abbildung 49 gezeigten SIMS Profile belegt. Aus einem Vergleich der Ergebnisse vor und nach der Ausheilung ergibt sich für die mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten nach der Ausheilung bei 870°C ein Galliumverlust von 77 %. Eine Abschätzung der Diffusionslänge von Gallium

in Germanium kann auf Grundlage der Ergebnisse von Södervall et al. getroffen werden [202]. Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient D ergibt sich danach aus Gleichung (5.1):

$$D = 0,014 \cdot \exp\left(-3,3\text{eV}/k_B T\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (5.1)$$

Für die 60 Sekunden RTA-Ausheilung liegen die Diffusionslängen bei 26 nm (830°C) bzw. 86 nm (910°C), was den hohen Galliumverlust nicht vollständig erklären kann. Offensichtlich stört die hohe Galliumkonzentration in den mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten die Festphasenepitaxie und beschleunigt gleichzeitig die Diffusion des Galliums. Ähnlich wie bei den Siliziumschichten kann es auch im Germanium nach der Implantation der hohen Galliumdosen zu Spannungen im Substrat kommen und dadurch zu einer verstärkten Diffusion. Aufgrund der hohen Galliumkonzentration sollte sich ein Teil des Galliums auf Zwischengitterplätzen befinden und dadurch schneller diffundieren als das in Gleichung (5.1) berücksichtigte im Kristallgitter eingebaute Gallium. Der hohe Dotierungsgrad des Germaniums kann zu einer schnelleren Diffusion infolge elektrisch geladener Defekte führen [154, 203]. Auch der bereits in Kapitel 4.2.2. diskutierte Schneepflugeffekt und die Oxidation des Galliums an der SiO_2/Ge -Grenzfläche können mögliche Erklärungen sein [106, 146].

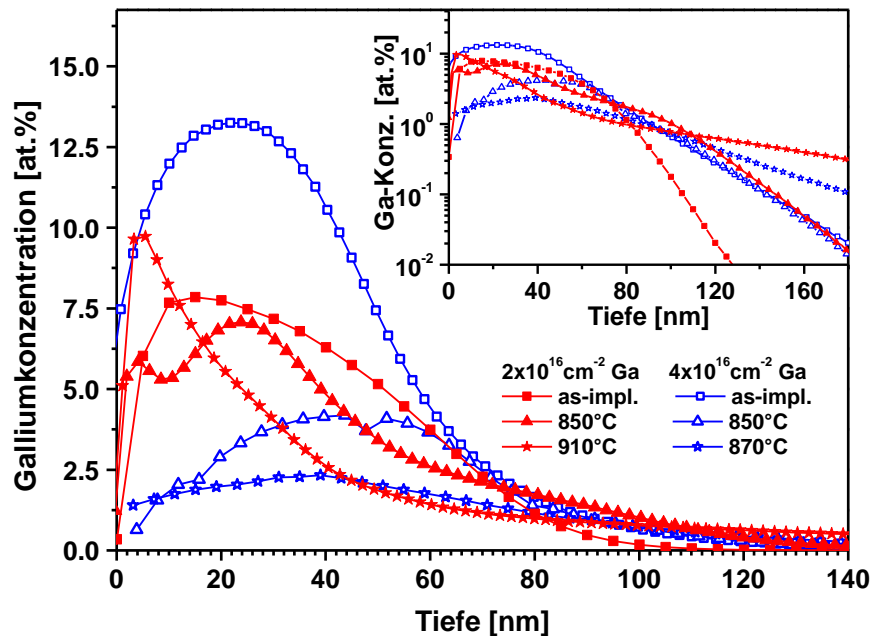


Abb. 49: Mit SIMS gemessene Tiefenprofile der Galliumverteilung von RTA ausgeheilten Schichten nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht. Die im Inset dargestellte logarithmische Skalierung zeigt die Diffusion des Galliums in das Substrat.

Da SIMS keine standardfreie Methode ist, erfolgte die Kalibrierung der gemessenen Signale mit den in Abbildung 6 dargestellten TRIDYN Simulationen. Daraus ergibt sich für die bei 850°C ausgeheilte Schicht eine verbleibende Galliumkonzentration von 3 at.%, was deutlich über der Gleichgewichtslöslichkeit von 1 at.% liegt [21]. Deshalb sollte der Großteil des Galliums nicht im Gitter eingebaut, sondern auf Zwischengitterplätzen sitzen und dadurch elektrisch nicht aktiv sein. Durch das Erhöhen der Ausheiltemperatur sinkt die Galliumkonzentration weiter.

Ein anderes Umverteilungsverhalten zeigen die mit nur $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten. Die Ergebnisse der SIMS-Messungen an ausgewählten Proben sind ebenfalls in Abbildung 49 dargestellt. In der Schicht verbleibt mit 7 – 10 at.% im Vergleich zur hohen implantierten Dosis deutlich mehr Gallium. Auch in diesen Schichten sollte somit ein Großteil des Galliums nicht im Kristallgitter eingebaut sein. Die in Kapitel 5.2.1. diskutierten strukturellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Schichten nach der Ausheilung einkristallin sind. Demzufolge scheint bei der Ausheilung mit 850°C die Festphasenepitaxie schneller abzulaufen, als das Gallium diffundieren kann (vgl. Kap. 4.2.1.) und das implantierte Galliumprofil bleibt nahezu erhalten. Im Gegensatz dazu ist das nach der Ausheilung mit 910°C beobachtete Profil typisch für das Auftreten des Schneepflugeffekts, bei dem das Gallium vor der Epitaxiefront zur Oberfläche geschoben wird (vgl. Kap. 4.2.2.) [141].

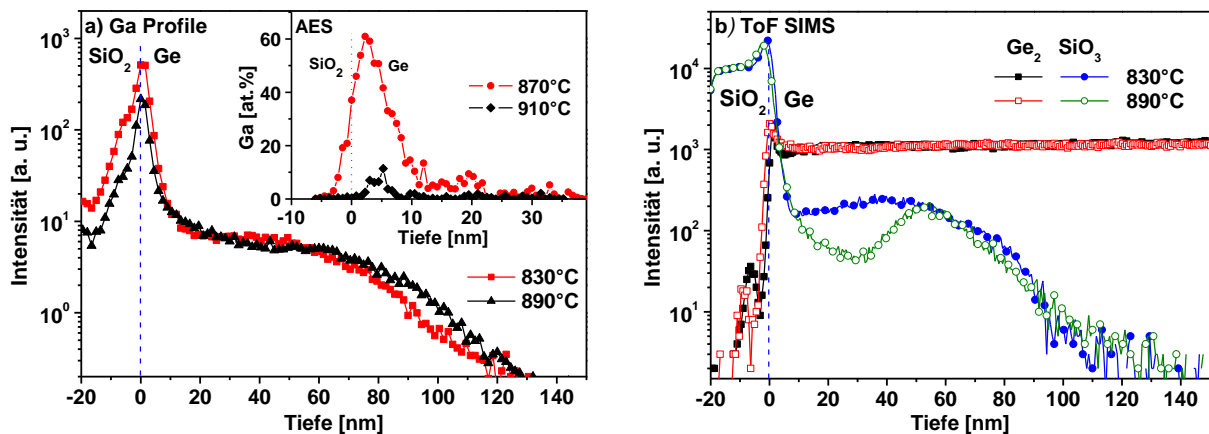


Abb. 50: ToF-SIMS-Profile verschiedener Elemente, die an mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten gemessen wurden. a) Die Galliumprofile wurden vor dem Entfernen der SiO₂-Deckschicht bestimmt. AES-Messungen (Inset) zur Bestimmung der Galliumkonzentration an der SiO₂/Ge-Grenzfläche. b) Ge₂- und SiO₃-Signale der mit ToF-SIMS untersuchten Schichten.

Neben der Galliumverteilung in der implantierten Schicht ist die Konzentration des Galliums an der SiO₂/Ge-Grenzfläche von besonderem Interesse. Aus diesem Grund wurden ausgewählte mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierte Schichten vor dem Ätzen der SiO₂-Deckschicht mit ToF-SIMS untersucht. Die in Abbildung 50 gezeigten Beispiele suggerieren eine Anreicherung des Galliums an der SiO₂/Ge-Grenzfläche. Allerdings ist die Interpretation der SIMS-Signale an

Oberflächen und Grenzflächen aufgrund der Matrix-Effekte, die das Signal um mehrere Größenordnungen verändern können, schwierig [111]. Dieser Effekt wurde bei den Untersuchungen vor allem für das hier nicht dargestellte Germaniummonomer-Signal beobachtet. Die in Abbildung 50 gezeigte Messung wird ab einer Tiefe von 15 nm kaum von Matrixeffekten beeinflusst. Bis in eine Tiefe von 70 nm ändert sich die Galliumkonzentration nur wenig und ist mit den Ergebnissen der in Abbildung 49 dargestellten Messungen vergleichbar. Eine mit der Ausheiltemperatur ansteigende Diffusion in das Substrat wird ebenfalls beobachtet. Um die Galliumkonzentration an der SiO_2/Ge -Grenzfläche analysieren zu können, wurden zusätzlich AES-Messungen durchgeführt (siehe Inset Abb. 50a). Nach der Ausheilung bei 870°C wurde an der Grenzfläche eine Galliumkonzentration von 60 at.% gefunden, welche bei einer Ausheiltemperatur von 910°C auf nur 7 at.% sinkt. Das Gallium diffundiert ähnlich wie bei den untersuchten Siliziumschichten (siehe Kapitel 4) aus den tieferen Bereichen der implantierten Schicht zur SiO_2/Ge -Grenzfläche und reichert sich dort an.

Aus Untersuchungen bei höheren Temperaturen kann die Diffusionslänge des Galliums im SiO_2 abgeschätzt werden [204]. Bei den gewählten Ausheilbedingungen steigt diese von 8 nm (830°C) auf 34 nm (910°C) an. Die Umverteilung und der Verlust des Galliums während der Ausheilung erfolgt somit in einem zweistufigen Prozess. Das Gallium reichert sich zunächst an der SiO_2/Ge -Grenzfläche an und in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur diffundiert es dann durch die Deckschicht [146]. Zusätzliche AES-Messungen haben gezeigt, dass, wie bei den Siliziumsubstraten, die Gallium-reiche Grenzflächenschicht durch das Ätzen der SiO_2 -Deckschicht entfernt werden kann.

Die ToF-SIMS-Technik kann auch dazu beitragen, kleine Cluster von wenigen nm Größe in einer Matrix aufzuspüren. Dabei wird angenommen, dass bei der Anwesenheit von Clustern verstärkt Dimere, Trimere oder spezifische Molekülcluster von der Oberfläche abgetragen werden. Zwei Beispiele von Germaniumdimeren (Ge_2) und SiO_3 -Molekülen sind in Abbildung 50b gezeigt. Die mittels TEM in der SiO_2 -Deckschicht nachgewiesenen Germaniumcluster werden durch ein Peak im Ge_2 -Spektrum wiedergegeben bevor das Ge_2 -Signal im Substrat konstant wird. Mit TEM wurden in der implantierten Schicht ebenfalls $\text{SiO}_{x<2}$ -Cluster gefunden. Mit steigender Ausheiltemperatur sind diese Cluster in einer definierten Tiefe lokalisiert. Dieser Trend zeigt sich auch im SiO_3 -Signal der ToF-SIMS-Spektren. Die bei 890°C ausgeheilte Schicht weist in einer Tiefe von 60 nm ein Peak auf. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten von ToF-SIMS beim Nachweis von wenigen nm großen Ausscheidungen. Wenn in der Germanium-Matrix Ausscheidungen aus reinem Gallium enthalten sind, sollten diese daher ein erhöhtes Galliumdimersignal verursachen. Ein solches Signal konnte jedoch nicht detektiert werden. Das kann bedeuten, dass in den Schichten keine Galliumdimere enthalten sind. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass Galliumdimere aufgrund der geringen Bindungsstärke (106 kJ/mol) [201] während des Zerstäubungsprozesses für den Schichtabtrag zerstört werden. Die Bindungsstärken von Germaniumdimeren (264 kJ/mol) und SiO (800 kJ/mol) sind im Vergleich sehr groß. Somit scheint der direk-

te Nachweis von kleinen metallischen Galliumclustern oder dünnen Filmen (< 3 nm) mit ToF-SIMS sehr schwierig.

Die strukturellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Schichten einige sphärische, amorphe SiO_x -Cluster enthalten und mit sinkender Galliumkonzentration weniger Defekte aufweisen. Obwohl es während der Implantation zu einem starken Ionenstrahlmischen kommt, ist die SiO_2/Ge -Grenzfläche nach der Ausheilung sehr glatt. Mit TEM und EDX konnten keine Ausscheidungen mit einer erhöhten Galliumkonzentration in der implantierten Schicht oder an der SiO_2/Ge -Grenzfläche nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu zeigen die AES-Messungen eine Anreicherung des Galliums an der SiO_2/Ge -Grenzfläche. Deshalb kann angenommen werden, dass sich an der Grenzfläche eine dünne Schicht einer Ge:Ga-Legierung oder aus Galliumreichen Ausscheidungen ausbildet. Wenn diese Schicht allerdings sehr dünn (< 3 nm) und amorph ist, kann sie aufgrund der vergleichbaren atomaren Eigenschaften von Germanium und Gallium nur schwer mit TEM (kein Massekontrast) oder EDX bzw. EFTEM (ähnliche bzw. überlappende Spektren) aufgespürt werden.

5.3. Elektrische Eigenschaften

5.3.1. Der normaleitende Zustand

Wie bei den in Kapitel 4 diskutierten Schichten wurden die elektrischen Messungen an $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Proben in van der Pauw-Geometrie durchgeführt [119]. Bei Temperaturen unter 20 K werden nur die Eigenschaften der Gallium-implantierten und einer eventuell vorhandenen Gallium-reichen Grenzflächenschicht gemessen (siehe Kapitel 3.3.1.). Um die Eigenschaften einer elektrisch leitfähigen Grenzflächenschicht untersuchen zu können, wurden die Messungen vor und nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht durchgeführt. Abbildung 51 zeigt eine Übersicht der bei 10 K gemessenen Schichtwiderstände und Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur.

Für beide untersuchten Galliumdosen sinkt mit erhöhter Ausheiltemperatur der Schichtwiderstand kontinuierlich ab. Abhängig von der implantierten Galliumdosis und der Ausheiltemperatur liegt der Schichtwiderstand zwischen $8,7 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 910°C) und $16 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 850°C). Dies ist deutlich weniger als bei den untersuchten Siliziumschichten. Dort wurden immer Schichtwiderstände von einigen $\text{k}\Omega/\text{sq.}$ gemessen. Der niedrige Schichtwiderstand deutet auf eine hohe Dotierung des Germaniums. Vor dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht liegt die gemessene Löcherkonzentration im Bereich von $\sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ für eine Galliumdosis von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (vgl. Abb. 51b) und ist nahezu unabhängig von der Ausheiltemperatur. Der Hall-Koeffizient war bei allen Messungen positiv, was auf Löcherleitung deutet und mit den Akzeptoreigenschaften von Gallium übereinstimmt [30]. Wenn eine konstan-

te Aktivierung der Ladungsträger in der 90 nm dicken, bei der Implantation amorphisierten Schicht angenommen wird, ergibt sich eine mittlere Volumenladungsträgerkonzentration von $6,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für die kleine bzw. große implantierte Galliumdosis. Für die Dotierung oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs (MIT) ist lediglich eine Ladungsträgerkonzentration von $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nötig [14], was in den untersuchten Schichten deutlich überschritten wird. Daraus resultiert, dass sowohl der Schichtwiderstand als auch das Signal der Hall-Messungen unabhängig von der Messtemperatur sind. Die Ladungsträgerkonzentration hängt nicht von der Ausheiltemperatur ab und somit kann ein geringerer Schichtwiderstand durch eine verminderte Streuung der Ladungsträger an Gitterdefekten und einer daraus resultierenden höheren Mobilität erklärt werden. Tatsächlich wird in den Schichten mit vielen Korngrenzen eine geringe Beweglichkeit von $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 850°C) gemessen. Das Erhöhen der Ausheiltemperatur oder kleinere implantierte Galliumdosen führen zu homogenen Schichten und Ladungsträgerbeweglichkeiten von $83 - 86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

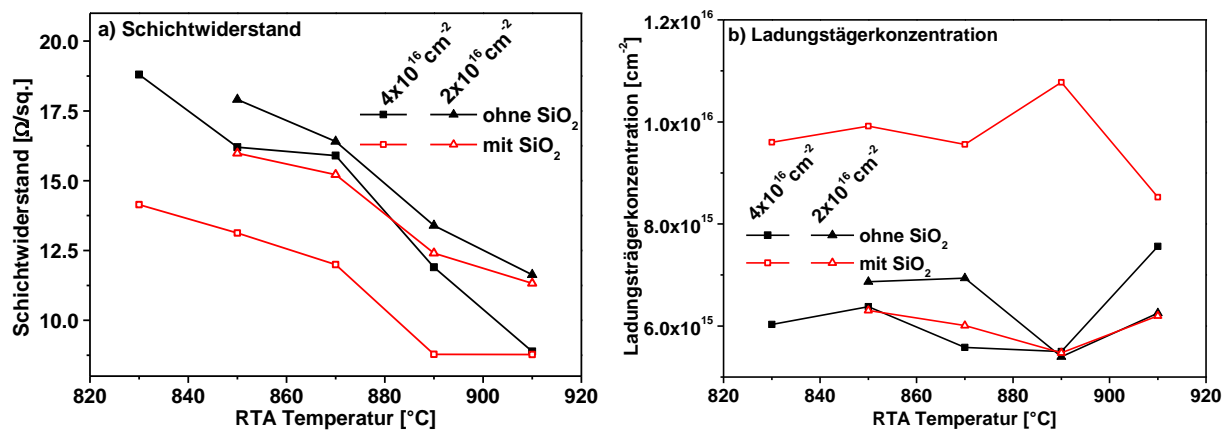


Abb. 51: a) Schichtwiderstand und b) Ladungsträgerkonzentration bei einer Temperatur von 10 K in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur vor und nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht für beide implantierte Galliumdosen.

Wenn die SiO_2 -Deckschicht mit verdünnter Flusssäure entfernt wird, ändern sich die elektrischen Eigenschaften bei den mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten deutlich. Die Ladungsträgerdichte der mit 830°C ausgeheilten Schicht wird nahezu halbiert und der Schichtwiderstand steigt um 35 %. Wird wiederum eine homogen dotierte Schicht angenommen, kann die verringerte Ladungsträgerkonzentration nur durch eine 40 % dünnere leitfähige Schicht erklärt werden. Da Germanium resistent gegen die Ätzung mit Flusssäure ist [205], kann der Abtrag eines Teils der implantierten Schicht ausgeschlossen werden und die Veränderung in den elektrischen Eigenschaften deutet auf eine sehr gut leitfähige Schicht an der SiO_2/Ge -Grenzfläche hin. Wenn die Ergebnisse mit einem Zweischichtmodell aus parallel leitfähigen Schichten ausgewertet werden, ergibt sich für die Grenzflächenschicht ein Widerstand von $53 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ Die Galliumreichen Schichten in Silizium hatten mit rund $1 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ einen deutlich größeren normalleitenden

Widerstand. Aufgrund der höheren Gleichgewichtslöslichkeit sind die Gallium-reichen Grenzflächenschichten im Germanium in einer hochdotierten Matrix eingebettet [21, 97]. Die Löslichkeit von Gallium in Silizium ist eine Größenordnung kleiner und somit sind die Gallium-reichen Cluster von einer schlecht leitfähigen Matrix umgeben, wodurch der Widerstand steigt. Der Unterschied in der Ladungsträgerdichte vor und nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht wird bei höherer Ausheiltemperatur kleiner.

Wenn die Ergebnisse der elektrischen Messungen mit den strukturellen Untersuchungen verglichen werden, wird nach dem Ätzen der größte Anstieg des Widerstandes in den Schichten mit der höchsten Galliumkonzentration an der SiO_2/Ge -Grenzfläche festgestellt (vgl. Abb. 50 und 51). Die Ergebnisse sind nach dem Ätzen auch mit den Werten für die kleine implantierte Dosis vergleichbar. Da sich die Ergebnisse der mit $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten Schichten vor und nach dem Ätzen kaum unterscheiden, wird hier nur das dotierte Germanium und keine Grenzflächenschicht gemessen. Somit kommt es wie bei den in Kapitel 4 untersuchten Siliziumsubstraten nach der Implantation von $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium zur Ausbildung einer Gallium-reichen Grenzflächenschicht, welche die elektrischen Eigenschaften stark beeinflusst.

5.3.2. Die supraleitende Phase

Die mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten zeigen vor dem Ätzen der SiO_2 -Deckschicht unterhalb von 6 K den Übergang in einen supraleitenden Zustand (siehe Abb. 52a). Der Abfall des Widerstandes beginnt erst bei etwas kleineren Temperaturen als es bei den Gallium-reichen Schichten an der SiO_2/Si -Grenzfläche beobachtet wurde, ist aber noch mit dünnen Galliumfilmen vergleichbar [49, 50, 51, 53]. Bei den mit $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten gibt es in diesem Temperaturbereich keine Anzeichen für das Auftreten von Supraleitung (siehe Abb. 52b). Dementsprechend wird die Supraleitung oberhalb von 2 K in den untersuchten Germaniumschichten wahrscheinlich nicht durch die Dotierung, sondern durch die Gallium-reiche Grenzflächenschicht hervorgerufen.

Im Vergleich mit den in Kapitel 4 untersuchten supraleitenden Schichten ist der Übergang in den supraleitenden Zustand mit mehr als 4 K sehr breit. Ein vollständiger Übergang ohne Restwiderstand wird nur nach der Ausheilung mit 830°C beobachtet (siehe Abb. 52). Ein deutlicher Abfall, der auf ein Verschwinden des Widerstandes unterhalb von 2 K hindeutet, tritt nach RTA-Ausheilung bei 870°C auf. Im Gegensatz dazu sinkt der Widerstand bei 6 K in der mit 910°C ausgeheilten Schicht lediglich um 5 % und ist damit nur unwesentlich geringer als in der normalleitenden Phase. Die supraleitenden Eigenschaften werden somit mit höherer Ausheiltemperatur schlechter.

Ein Vergleich mit den in Abbildung 50 gezeigten AES-Messungen verdeutlicht, dass eine hohe Galliumkonzentration an der SiO_2/Ge -Grenzfläche einen vollständigen Widerstandsabfall in der supraleitenden Phase hervorruft. Wie in Kapitel 4.4.1. bereits diskutiert, werden Restwider-

stände im supraleitenden Zustand dann erwartet, wenn die Schicht in supraleitende Inseln zerbricht und sich somit eine Reihenschaltung aus supraleitenden und nicht supraleitenden Bereichen ausbildet. Sind die normalleitenden Barrieren zwischen den supraleitenden Inseln klein genug, kann es zum Tunneln der Cooper-Paare kommen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Cooper-Paare durch die Barriere tunneln, hängt sowohl von der Barrierenhöhe als auch von der Temperatur ab. Dies führt bei inhomogenen Systemen zu breiten Übergängen zwischen dem Einsetzen der Supraleitung und dem Erreichen einer widerstandsfreien Phase [52, 172, 173, 174]. Eine geringere Galliumkonzentration an der Grenzfläche ist ein Indiz für das Zerfallen der Schicht in einzelne supraleitende Bereiche, die nicht mehr vollständig verbunden sind.

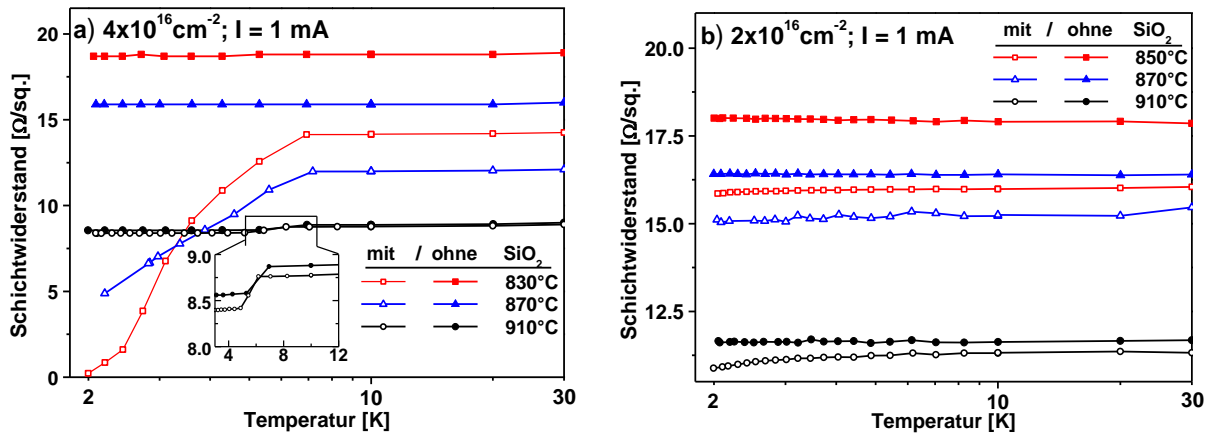


Abb. 52: Temperaturabhängiger Schichtwiderstand vor und nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht für Germaniumschichten, die mit (a) $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und (b) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantiert wurden.

Die genaue Analyse der Eigenschaften des supraleitenden Zustandes erfolgt aus temperaturabhängigen Messungen des Widerstandes bei verschiedenen magnetischen Feldern. Ein Beispiel ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantiert und RTA bei 830°C) ist in Abbildung 53 dargestellt. Wenn ein Widerstandsabfall von 10 % bei einer Temperatur von 2 K als Kriterium festgelegt wird, ergibt sich senkrecht zur Schicht ein kritisches Magnetfeld $B_{C2\perp} = 0,5 \text{ T}$. Gemäß Gleichung (4.4) folgt die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} bei der untersuchten Schicht zu 26 nm. Für vergleichbare Siliziumschichten wurde eine Kohärenzlänge von nur 6 nm bestimmt. Mit Hilfe der im letzten Abschnitt dargestellten normalleitenden Eigenschaften kann auch für die Germaniumschichten die mittlere freie Weglänge l der Ladungsträger abgeschätzt werden. Für die mit 830°C ausgeheilte Schicht wurde eine Ladungsträgerdichte von $p_{Vol} = 1,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gefunden. Daraus ergibt sich die mittlere freie Weglänge zu $l = \mu(\hbar/e) \sqrt[3]{3\pi^2 p_{Vol}} \sim 10 \text{ nm}$. Das ist wesentlich mehr als die in den Siliziumschichten gefundenen 1,2 nm, aber dennoch weniger als die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge. Deshalb handelt es sich bei den Gallium-reichen Schichten in Germanium auch um Supraleiter im „dirty limit“.

Bei einem parallel zu Oberfläche angelegten Magnetfeld vergrößert sich das kritische Magnetfeld auf $B_{C2\parallel} = 0,8 \text{ T}$, was wiederum darauf deutet, dass die Supraleitung in einer dünnen Schicht lokalisiert ist. Interessanterweise ist das Verhältnis aus parallelem und senkrechtem kritischen Magnetfeld $B_{C2\perp}/B_{C2\parallel} = 0,6$ unabhängig vom Substratmaterial und gilt sowohl für die untersuchten Schichten im Silizium als auch im Germanium. Nach Gleichung (4.5) ergibt sich in Germanium eine effektive supraleitende Schichtdicke von $d_{eff} \sim 77 \text{ nm}$.

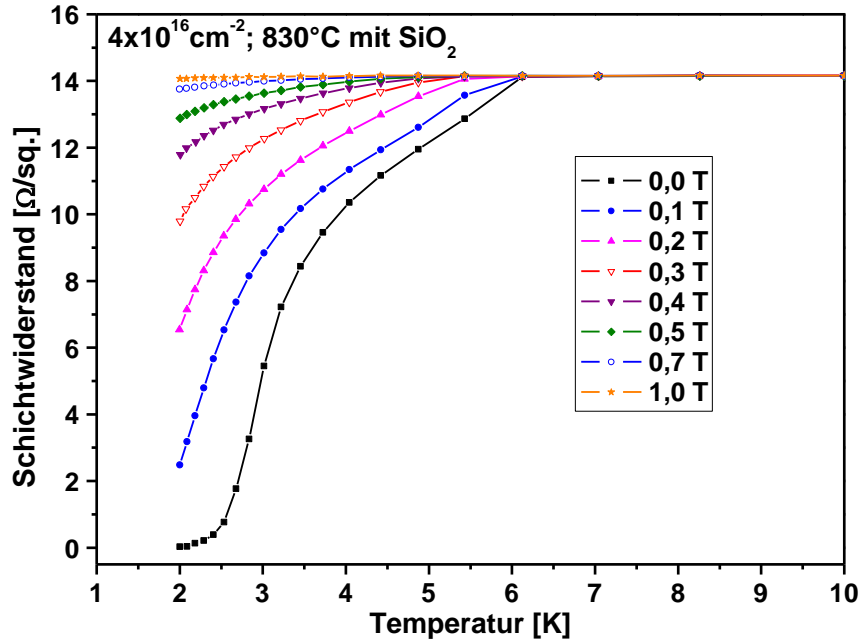


Abb. 53: Schichtwiderstand der bei 830°C ausgeheilten Schicht mit SiO_2 -Deckschicht als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder senkrecht zur Schicht.

Zunächst ist es nicht zu verstehen, dass als Ursache der Supraleitung eine wenige nm dünne Gallium-reiche Grenzflächenschicht gefunden wurde und die effektive Dicke des supraleitenden Volumens um ein Vielfaches größer ist. Dieser Unterschied kann mit Hilfe des „proximity Effekts“ an Normalleiter-Supraleiter-Grenzflächen erklärt werden [45, 176]. An diesen Grenzflächen diffundieren die im Supraleiter entstandenen Cooper-Paare in das normalleitende Material und zerfallen dort durch thermische Fluktuationen („clean limit“) oder Streuprozesse („dirty limit“). Bei tiefen Temperaturen ist die Eindringtiefe der Cooper-Paare in den Normalleiter eine makroskopische Länge und beträgt z. B. in Kupfer bei einer Temperatur von 1 K rund $1 \mu\text{m}$. Wie oben bereits diskutiert wurde, handelt es sich bei den untersuchten Schichten um Supraleiter im „dirty limit“. In diesem Fall ist die Eindringtiefe proportional zur Diffusivität der Ladungsträger im normalleitenden Material, welche wiederum von der mittleren freien Weglänge abhängt. Die Gallium-reiche Schicht an der SiO_2/Ge -Grenzfläche scheint somit für die Kondensation der Cooper-Paare und Entstehung der Supraleitfähigkeit verantwortlich zu sein. Aufgrund der großen

mittleren freien Weglänge der Ladungsträger im Gallium-dotierten Germanium können die Cooper-Paare tief in die normalleitende Schicht eindringen und die effektiv supraleitende Schicht ist wesentlich dicker als im Silizium. Der „inverse proximity Effekt“ beschreibt die Auswirkungen des normalleitenden Materials auf den Supraleiter [45]. Die normalleitende Schicht verändert die Zustandsdichte im Supraleiter, wodurch die Energielücke 2Δ schmaler wird [206, 207]. Nach Gleichung (4.11) hat dies unmittelbar eine Verringerung der kritischen Temperatur zur Folge. Zusätzlich wird auch das kritische Magnetfeld der supraleitenden Schicht gesenkt.

Die zweite charakteristische Länge, die Londonsche-Eindringtiefe, kann aus elektrischen Messungen mit Hilfe der kritischen Stromdichte über die supraleitende Ladungsträgerdichte gemäß Gleichung (4.7) berechnet werden. Im Vergleich mit den in Kapitel 4 diskutierten Schichten sind die kritischen Ströme bei den Gallium-reichen SiO_2/Ge -Grenzflächen mit rund 325 A/cm^2 deutlich kleiner. Damit kann nach Gleichung (4.6) bzw. (4.7) die supraleitende Ladungsträgerdichte $n_s = 1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bzw. die Londonsche-Eindringtiefe $\lambda_L = 49 \text{ }\mu\text{m}$ abgeschätzt werden.

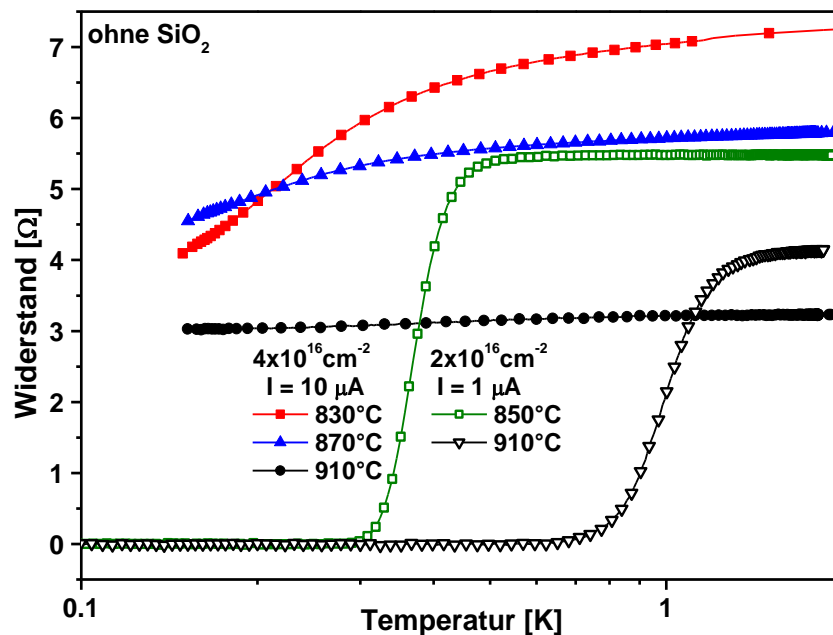


Abb. 54: Tieftemperatur-Widerstandsmessungen nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht. Die mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und mit RTA bei 830°C und 870°C ausgeheilten Schichten zeigen unterhalb von $0,5 \text{ K}$ Supraleitung. Ein schmaler Übergang wird in den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten beobachtet.

Nach dem Ätzen der SiO_2 -Deckschicht gibt es bei 6 K keine Anzeichen mehr für den Übergang in einen supraleitenden Zustand (siehe Abb. 52a). Dieses Ergebnis unterstützt die Idee einer dünnen supraleitenden Schicht an der SiO_2/Ge -Grenzfläche, die mit dem Ätzen des SiO_2 entfernt wird. Im Kapitel 5.3.1. wurde gezeigt, dass die darunter liegende Germaniumschicht eine hohe Ladungsträgerkonzentration von rund $6,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aufweist. Nach den in der Einleitung dargestellten theoretischen und experimentellen Befunden können derartig hochdotierte Halbleiter-

schichten auch supraleitfähig werden. In Gallium-dotiertem Germanium wurde Supraleitung bisher erst bei Temperaturen unterhalb von 1 K beobachtet [18, 19, 20].

Die in Abbildung 54 für einige Schichten dargestellten temperaturabhängigen Widerstandsmessungen wurden von Richard Skrotzki am Hochfeld-Magnetlabor Dresden durchgeführt und zeigen einen Abfall des Widerstandes bei Temperaturen unter 1 K. Die kritischen Temperaturen (10 % Widerstandsabfall) haben sich für die mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten und bei 830°C bzw. 870°C ausgeheilten Schichten nach dem Ätzen von 6 K auf 0,46 K bzw. 0,28 K verschoben. Das deutet auf Supraleitung infolge der hohen Dotierkonzentration.

Für die mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten zeigen die in Abbildung 54 dargestellten Widerstandsmessungen nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht unterhalb von 1 K einen scharfen und vollständigen Übergang in einen supraleitenden Zustand. Mit der Ausheiltemperatur steigt auch die kritische Temperatur der Supraleitung von 0,42 K (850°C) auf 1,22 K (910°C). Bei den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten gibt es keine Anhaltspunkte für Supraleitung bei Temperaturen über 2 K (Abb. 52b) und im Gegensatz zu den oben diskutierten mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten ändern sich die elektrischen Transporteigenschaften nach dem Ätzen der SiO_2 -Deckschicht kaum. Demzufolge kann die beobachtete Supraleitung der gesamten Gallium-dotierten Germaniumschicht zugeordnet werden. Die kritischen Magnetfelder liegen bei 0,3 T senkrecht zur Schicht und 1,1 T parallel dazu. Infolge der Anisotropie ist die Supraleitung wiederum in einer dünnen Schicht lokalisiert. Da die kritischen Magnetfelder mit denen der Gallium-reichen Grenzflächen vergleichbar sind, ist die effektive supraleitende Schichtdicke mit der Dicke der hochdotierten Germaniumschicht vergleichbar. Die Cooper-Paare müssen in den dotierten Schichten entstehen und deshalb sollte die Supraleitung ein Effekt der hohen Dotierung des Germaniums sein. Da die in Kapitel 5.2.1. diskutierten strukturellen Untersuchungen eine einkristalline Schichtstruktur gezeigt haben und die bisher gefundenen Gallium-reichen Ausscheidungen immer amorph waren, sollte dieser supraleitende Zustand unterhalb von 1 K nicht durch die Koppelung supraleitender Gallium-reicher Ausscheidungen hervorgerufen werden.

Abbildung 54 offenbart auch Unterschiede im Verlauf des Widerstandes beim Übergang in die supraleitende Phase in Abhängigkeit von der implantierten Galliumdosis. Bei der kleinen Dosis ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) ist der Übergang sehr scharf und es wird kein Restwiderstand gemessen. Die mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten zeigen einen graduellen Übergang und hohe Restwiderstände. In Kapitel 5.3.1. wurden die normalleitenden Eigenschaften der Schichten analysiert. Danach unterscheiden sich weder die Ladungsträgerkonzentration noch der Schichtwiderstand zwischen den beiden implantierten Galliumdosen. Nach der in der Einleitung dargestellten mikroskopischen Theorie wird die Supraleitung in dotiertem Germanium durch die Ladungsträgerkonzentration und das Phononenspektrum beeinflusst. Letzteres wird auch von dem Gallium, das nicht auf Gitterplätzen eingebaut ist, verändert. In Kapitel 5.2.2. wurde dargelegt, dass in den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten nach der Ausheilung im Maximum noch eine

Galliumkonzentration von 7 at.% (850°C) bzw. 10 at.% (910°C) vorhanden ist (vgl. Abb. 49). Nach der Ausheilung sinkt in den mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten die noch vorhandene Galliumkonzentration auf lediglich 4 at.% (850°C) bzw. 2,3 at.% (870°C). Ein Vergleich mit den in Abbildung 54 dargestellten Widerstandsmessungen zeigt, dass die Sprungtemperatur mit der Galliumkonzentration in den Schichten steigt und gleichzeitig der Restwiderstand sinkt. Deshalb kann der graduelle Übergang und der hohe Restwiderstand der mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten durch eine geringere Galliumkonzentration in der Schicht erklärt werden [25, 26].

5.4. Diskussion und Vergleich mit Silizium

Die Ergebnisse für die mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten decken sich mit früheren Untersuchungen [22, 20, 92, 93, 98]. Nach der Ausheilung sind die Schichten einkristallin und nur ein kleiner Teil des implantierten Galliums diffundiert aus der Schicht. Im Gegensatz zu Silizium, wo beide implantierte Galliumdosen grundsätzlich das gleiche Verhalten zeigten, führt die Verdoppelung der Implantationsdosis in Germanium zu einem veränderten Diffusionsverhalten. Erstmals wurden mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierte Germaniumschichten untersucht und ähnlich wie im Silizium eine starke Umverteilung des Galliums zur SiO_2/Ge -Grenzfläche festgestellt. Trotz einer höheren implantierten Dosis ist in den mit $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten nach der Ausheilung deutlich weniger Gallium enthalten als in den mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Proben. Es ist ein ähnliches Modell wie in Silizium denkbar, bei dem die hohe Galliumkonzentration zu Spannungen führt und es zu einer schnellen Umverteilung am Beginn des Ausheilzyklus kommt. Der ebenfalls in Frage kommende und häufig diskutierte Schneepflugeffekt sollte unabhängig von der implantierten Dosis sein und ist im vorliegenden Fall wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung [208].

Die Schichten bestehen entweder aus großen einkristallinen Körnern oder sind vollständig durch Festphasenepitaxie zurückgewachsen. Fehlorientierte Körner mit (111)-Orientierung können durch Störungen in der Epitaxiefront entstehen [104, 195]. Der Unterschied zwischen Silizium und Germanium kann zum einen durch die höhere Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in Germanium [21, 97] und zum anderen durch die höhere Ausheiltemperatur erklärt werden. In beiden Fällen wird die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Keimen, welche die Epitaxie stören, verringert [106].

Wie oben bereits erwähnt, wurde mit Augerelektronen-Spektroskopie eine hohe Galliumkonzentration an der SiO_2/Ge -Grenzfläche nachgewiesen. Diese sinkt bei einer erhöhten Ausheiltemperatur, was mit einer verstärkten Diffusion des Galliums durch die SiO_2 -Deckschicht erklärt werden kann [149]. Das an Silizium entwickelte Verfahren zur Herstellung Gallium-reicher Schichten wurde erfolgreich auf Germanium übertragen und es konnte erstmalig der Einfluss einer Gallium-reichen Schicht auf die supraleitenden Eigenschaften von Germanium untersucht werden. Da es sich bei Gallium und Germanium um benachbarte Elemente im Periodensystem handelt, ist im Unterschied zu Silizium eine endgültige Klärung der Mikrostruktur der Gallium-

reichen Grenzflächenschicht nicht möglich. Es wurde eine homogene Kristallstruktur gefunden, was darauf hindeutet, dass es sich im Gegensatz zum Silizium vielmehr um eine dünne Schicht einer Ge:Ga-Legierung als um Gallium-reiche Ausscheidungen handelt.

Bessere Dotiereigenschaften von Gallium in Germanium [29, 21] führen zu einem um drei Größenordnungen kleineren Schichtwiderstand als in Silizium. Durch die nahezu einkristallinen Schichten sind auch die Ladungsträgermobilitäten deutlich größer. Die mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten zeigen nach dem Entfernen der Gallium-reichen Schicht eine Halbierung der Ladungsträgerkonzentration, was wiederum auf eine hochleitfähige Schicht an der SiO_2/Ge -Grenzfläche schließen lässt. Ohne diese Grenzflächenschicht unterscheiden sich die normalleitenden elektrischen Transporteigenschaften nicht zwischen den verschiedenen implantierten Galliumdosen. Dies ist erstaunlich, da sich die in der Schicht verbliebene Galliumkonzentration deutlich unterscheidet. Es scheint, dass in beiden Fällen nur ein Teil des in der Schicht enthaltenen Galliums auf Gitterplätzen eingebaut und dadurch elektrisch aktiv ist [22]. Die gemessene Ladungsträgerkonzentration liegt im Bereich der Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in Germanium und unterstützt diese Schlussfolgerung [21]. Dennoch wurden in anderen experimentellen Untersuchungen nach der Implantation kleinerer Galliumdosen bereits geringere Schichtwiderstände und höhere Ladungsträgerkonzentrationen erreicht [92, 93, 98].

Unterhalb von 6 K werden die mit $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten supraleitfähig, wobei die Übergangsbreite und der Restwiderstand von der Galliumkonzentration an der Grenzfläche abhängen. Dieser supraleitende Zustand kann wie im Silizium der Gallium-reichen Grenzfläche zugeordnet werden. Nach dem Entfernen der SiO_2 -Deckschicht wird erst unterhalb von 1 K Supraleitfähigkeit gefunden. Dabei steigt in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen die Sprungtemperatur der supraleitenden Phase mit der in den Schichten verbliebenen Galliumkonzentration [25, 26]. Das erklärt auch, warum die mit nur $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Gallium-implantierten Schichten im supraleitenden Zustand keine Restwiderstände zeigen. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden in Tabelle V alle relevanten Parameter der untersuchten Schichtssysteme gegenübergestellt.

Obwohl sich die kritische Temperatur der Gallium-reichen Grenzflächenschichten in Germanium und Silizium ähneln, unterscheiden sich die kritischen Magnetfelder deutlich. Dies ist wiederum eine Folge der besseren Kristallstruktur der Germaniumschichten. Dadurch ist die freie Weglänge l der Ladungsträger 10-mal größer als in Silizium und die Cooper-Paare können durch den „proximity Effekt“ tiefer in die normalleitende Schicht eindringen [45, 176]. Infolgedessen werden die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge und die effektive supraleitende Schichtdicke größer, was kleinere kritische Magnetfelder verursacht. Die bisher untersuchten Galliumfilme wurden häufig auf Silizium- oder Siliziumdioxid-Substraten abgeschieden [47, 50, 51, 189]. Demzufolge müssen die kritischen Magnetfelder der Gallium-reichen Schichten in Silizium mit denen aus der Literatur vergleichbar sein. Aus demselben Grund sollten die kritischen Magnetfelder der galliumreichen Schichten in Germanium denen von Gallium-dotiertem Germanium ähneln [18, 19, 20].

Aus einem Vergleich der drei Schichtssysteme geht hervor, dass die elektrischen Eigenschaften der Gallium-reichen Grenzfläche sowohl in der normalleitenden als auch supraleitenden Pha-

se vom Substrat abhängen und keinen eindeutigen Schluss auf Supraleitung infolge von Ausscheidungen zulassen. Einzig eine kritische Temperatur von 6 – 7 K gibt Hinweise auf Supraleitung infolge von Galliumausscheidungen. Somit lassen die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen unabhängig von den Problemen bei der Strukturaufklärung in hochdotierten Germaniumschichten erstmalig die eindeutige Schlussfolgerung zu, dass die unterhalb von 1 K beobachtete Supraleitung in Germanium durch die Dotierung hervorgerufen wird.

	Si:Ga	Ge:Ga	
Ga-Dosis	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
RTA-Temperatur	600 – 700°C	830 – 870°C	850 – 910°C
Mikrostruktur	nanokristallin mit amorphen Ausscheidungen	poly-/einkristallin	einkristallin
mit SiO₂-Deckschicht			
(Ga reiche Grenzflächenschicht)			
R _{Schicht} bei 10 K	1 – 6 kΩ/sq.	12 – 14 Ω/sq.	11 – 16 Ω/sq.
Ladungsträgerdichte	$10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
T _C (Einsetzen)	7 K	~ 6 K	*
Übergangsbreite	< 2 K	> 5 K	*
B _{C2⊥}	9 T	0,5 T	*
B _{C2∥}	14 T	0,8 T	*
j _C	1000 A/cm ²	325 A/cm ²	*
ξ _{GL}	6 nm	26 nm	*
λ _L	58 μm	49 μm	*
d _{eff}	20 nm	77 nm	*
l	1,2 nm	10 nm	*
nach dem Ätzen der SiO₂-Deckschicht			
R _{Schicht} bei 10 K	~ 15 kΩ/sq.	16 – 19 Ω/sq.	12 – 18 Ω/sq.
Ladungsträgerdichte	$\sim 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	$\sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$\sim 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
T _C (Einsetzen)	-	< 1 K	< 1,4 K
Übergangsbreite	-	> 0,5 K	< 0,4 K
B _{C2⊥}	-	*	< 0,3 T
B _{C2∥}	-	*	< 1,1 T

Tabelle V: Übersicht der strukturellen und elektrischen Eigenschaften supraleitender Gallium-implantierter Silizium- und Germaniumschichten (* nicht untersucht, - nicht gefunden).

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Bereits seit der Entdeckung der Supraleitung in dotierten Gruppe-IV-Halbleitern ist aufgrund der notwendigen hohen Dotierkonzentrationen die Frage offen geblieben, inwiefern die elektrischen Eigenschaften von Ausscheidungen beeinflusst werden. Insbesondere bei supraleitendem Gallium-dotiertem Germanium ist diese Frage von zentraler Bedeutung, da Gallium als Dotand selbst ein supraleitfähiges Element ist. Da die Strukturaufklärung von Gallium-implantiertem Germanium sehr schwierig ist, wird in der Dissertation erstmalig ein anderer Ansatz vorgestellt. Es werden gezielt Galliumausscheidungen in Silizium und Germanium erzeugt und deren Einfluss auf das elektrische Transportverhalten untersucht. Die Ergebnisse werden unter Berücksichtigung der supraleitenden Eigenschaften von Gallium diskutiert und mit der bekannten Literatur verglichen. Neue Erkenntnisse ermöglichen eine weitreichende Interpretation der Supraleitung in hoch Gallium-dotiertem Germanium.

Gallium-dotiertes Silizium ist aufgrund der geringen Gleichgewichtslöslichkeit ein geeignetes Modellsystem, um die Bildung und den Einfluss von Gallium-reichen Ausscheidungen auf das Transportverhalten von Halbleitern zu analysieren. Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften wurden systematisch untersucht und verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass eine vor der Implantation aufgebrachte SiO_2 - oder Si_3N_4 -Deckschicht die Umverteilung des implantierten Galliums entscheidend beeinflusst. Nur nach der Implantation durch eine dünne Deckschicht wird eine Anreicherung des Galliums an der Grenzfläche von Deckschicht und Halbleiter beobachtet. Andernfalls bilden sich gleichmäßig in der Schicht verteilte Ausscheidungen. Derartige Effekte sind in der Literatur bisher nicht beschrieben und können durch ein neues Modell erklärt werden, wonach die verstärkte Diffusion eine Folge der während der Implantation im Substrat eingebrachten Spannung ist.

Die elektrische Charakterisierung der Schichten hat gezeigt, dass isolierte Gallium-reiche Ausscheidungen keine Supraleitung hervorrufen. Es ist nicht klar, ob diese Ausscheidungen lokal supraleitend werden, aber es konnte kein Widerstandsabfall gemessen werden. Unter bestimmten Ausheilbedingungen werden die Gallium-reichen Grenzflächenschichten supraleitfähig. Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, dass mittels Gallium-Ionenimplantation und Kurzzeitausheilung robuste supraleitfähige Schichten mit Sprungtemperaturen von bis zu 7 K in Silizium präpariert werden können. Diese im Rahmen der Dissertation neu entwickelte Methode zur Herstellung von Gallium-reichen Ausscheidungen an Deckschicht/Halbleiter-Grenzflächen bietet erstmalig die Möglichkeit, mit Standardmethoden der Mikroelektronikindustrie supraleitende Schichten in Silizium herzustellen.

Bisherige Untersuchungen beschäftigten sich entweder mit hochdotierten Halbleitern oder dünnen Metallfilmen. Die neuen Schichtstrukturen ermöglichen erstmalig die Analyse eines Übergangszustandes. Es wurde eine kritische Galliumkonzentration von rund 15 at.% identifiziert, oberhalb der die Eigenschaften der Grenzflächenschicht mit dünnen amorphen Galliumfilmen vergleichbar sind. Neben metallischer Leitfähigkeit und niedrigen Schichtwiderständen wird dann auch Supraleitung gefunden. Diese Eigenschaften sind eindeutig auf die Gallium-reichen Ausscheidungen zurückzuführen und können nicht mehr mit Dotierung erklärt werden. Es ist somit gelungen, eindeutig auf Ausscheidungen beruhende supraleitende Schichten in Silizium herzustellen. Die Ergebnisse lassen im Gegensatz zu früheren Untersuchungen die wichtige Schlussfolgerung zu, dass Supraleitung infolge von Gallium-reichen Ausscheidungen zu einer kritischen Temperatur führt, welche mit der amorphen Phase von reinem Gallium vergleichbar ist.

Bei den supraleitenden Schichten wird in Abhängigkeit von der Ausheilzeit und damit des normalleitenden Schichtwiderstandes ein Supraleiter-Isolator-Übergang beobachtet. Dieser wird häufig als Funktion der Schichtdicke oder Kristallstruktur untersucht. Die Diffusion von Dotanden oder chemische Reaktionen hängen über Exponentialfunktionen von der Ausheiltemperatur ab. Beide Mechanismen sind aber nur über Potenzfunktionen mit der Ausheilzeit verknüpft. Daraus ergibt sich ein einfacher Weg zur gut reproduzierbaren Variation der Schichteigenschaften und damit zur detaillierten Untersuchung des Supraleiter-Isolator-Übergangs. Die Ursachen und Eigenschaften dieses Phasenübergangs werden in der Literatur zum Teil noch kontrovers diskutiert. Deshalb bieten die Schichten interessante Möglichkeiten für detailliertere Untersuchungen des Phasenübergangs. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde der normalleitende Schichtwiderstand als wichtiger Parameter identifiziert, der darüber entscheidet, ob die Schicht unterhalb der kritischen Temperatur supraleitend oder superisolierend wird. Weitere Untersuchungen, die über die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse hinausgehen, sollten an Schichten erfolgen, die in eine isolierende Matrix eingebettet sind und deshalb nicht mehr von Substrateinflüssen verfälscht werden.

Sowohl das kritische Magnetfeld als auch die kritische Stromdichte der Schichten sind mit den üblicherweise im Bereich der supraleitenden Mikroelektronik verwendeten Materialien vergleichbar. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Gallium-reichen Grenzflächenschichten bieten sich nicht zuletzt aufgrund der einfach herstellbaren Mikrostrukturen für Anwendungen im Bereich zukünftiger Informationsverarbeitungstechnologien an.

Daneben sind die Gallium-reichen Grenzflächenschichten auch für die Grundlagenforschung an supraleitenden hochdotierten Halbleitern von Interesse. Die gewonnenen Erkenntnisse konnten im zweiten Teil der Arbeit erfolgreich auf Gallium-implantiertes Germanium übertragen werden. Die Erforschung der strukturellen Eigenschaften dieses Materialsystems ist wesentlich schwerer. Aufgrund der Vorarbeiten an Silizium war es erstmals möglich, gezielt Gallium-reiche Ausscheidungen in Germanium herzustellen. Auch wenn sich bei beiden Substraten eine Gallium-reiche Schicht an der Deckschicht/Halbleiter-Grenzfläche ausbildet, unterscheidet sich doch

die Mikrostruktur. Während es im Silizium Gallium-reiche Ausscheidungen sind, handelt es sich im Germanium eher um eine Schicht einer Ge:Ga-Legierung, die es nach dem Gleichgewichts-Phasendiagramm nicht geben dürfte.

Im Rahmen der Arbeit konnte erstmalig gezeigt werden, dass Gallium-reiche Schichten in Germanium, ähnlich wie im Silizium, eine kritische Temperatur von rund 6 K haben. In hochdotiertem Germanium wurde Supraleitung bisher nur bei Temperaturen unter 1 K gefunden. Die Eigenschaften aller untersuchten Materialsysteme können mit der BCS-Theorie ausgewertet werden und es handelt sich um Typ-II-Supraleiter im „dirty limit“. Es konnte zum ersten Mal herausgearbeitet werden, dass die kritischen Magnetfelder und Stromdichten durch die normalleitenden Eigenschaften des Substratmaterials bestimmt werden. Somit ähneln sich diese Eigenschaften bei den Gallium-reichen Grenzflächen und den hochdotierten Schichten in Germanium. Im Gegensatz dazu erhöht sich die kritische Temperatur beim Vorhandensein einer Gallium-reichen Schicht unabhängig vom Substrat.

Aus diesem Vergleich leitet sich die Antwort auf die zentrale Fragestellung der vorliegenden Dissertation ab. Supraleitung infolge Gallium-reicher Ausscheidungen erhöht die kritische Temperatur der supraleitenden Phase auf 6 – 7 K. Somit wird mit den Ergebnissen erstmals gezeigt, dass die kritische Temperatur der entscheidende Parameter ist, um Supraleitung infolge hoher Dotierung von supraleitenden Ausscheidungen unterscheiden zu können. Das lässt die eindeutige Schlussfolgerung zu, dass die Supraleitung in Gallium-dotiertem Germanium unterhalb von 1 K durch die Dotierung und nicht durch Ausscheidungen hervorgerufen wird.

Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit eröffnen sowohl wissenschaftliche als auch anwendungsorientierte Problemstellungen für weiterführende Untersuchungen. Die strukturellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ausbildung von amorphen Ausscheidungen und Grenzflächenschichten bei den verwendeten Herstellungsparametern häufig auftritt, aber keine kristallinen Fremdphasen festgestellt wurden. Strukturelle Analysen an hochdotierten Halbleitern sollten nicht nur auf die Suche nach reinen Ausscheidungen bestimmter Elemente beschränkt werden, sondern auch dotierelementreiche Mischphasen stärker in Betracht ziehen. Naheliegend ist die Fragestellung nach dem Einfluss anderer supraleitender Elemente auf das elektrische Verhalten der Halbleitersubstrate. Da Gallium eine sehr niedrige Schmelztemperatur aufweist, bleibt die Frage, ob die Implantation anderer Elemente zur Ausbildung einer vergleichbaren Grenzflächenschicht führt. Weiterhin können aus den dargestellten Ergebnissen nur bedingt Rückschlüsse auf andere Materialsysteme wie Bor-dotierter Diamant oder Bor-dotiertes Silizium gezogen werden. Dafür wären weitere vergleichbare Untersuchungen notwendig. Für mögliche Anwendungen sind noch detaillierte Analysen der Skalierbarkeit und Stabilität der supraleitenden Schichten notwendig. Die Prozessparameter müssen weiter optimiert und die Möglichkeiten zum Einbringen von Josephson-Kontakten erforscht werden.

IV Literaturverzeichnis

- [1] H. Ohno, *Science* 281, (1998) 951.
- [2] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera and A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* 78, (2006) 809.
- [3] J. Clarke and A. I. Braginski, *The SQUID Handbook, Vol. I Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*, (WILEY-VHC Weinheim, 2004).
- [4] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl., (Oldenbourg Verlag München, 2006).
- [5] E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, J. Kacmarcik, F. Lèvy, A. Huxley, L. Ortèga, E. Bourgeois, X. Blasè, D. Dèbarre and J. Boulmer, *Nature (London)* 444, (2006) 465.
- [6] D. Pines, *Phys. Rev.* 109, (1958) 280.
- [7] M. L. Cohen, *Phys. Rev.* 128, (1962) 131.
- [8] R. A. Hein, R. C. Miller, R. Mazelsky, J. K. Hulm and J. W. Gibson, *Phys. Rev. Lett.* 12, (1964) 320.
- [9] R. A. Hein, J. W. Gibson, R. S. Allgaier, B. B. Houston Jr, R. Mazelsky and R. C. Miller, *Low Temp. Phys. LT9*, edited by J. G. Daut et al. (Plenum Press, New York 1965) 604.
- [10] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, M. L. Cohen and C. S. Koonce, *Phys. Rev. Lett.* 14, (1965) 305.
- [11] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Melnik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov, *Nature (London)* 428, (2004) 542.
- [12] L. Boeri, J. Kortus and O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 93, (2004) 237002.
- [13] L. Boeri, J. Kortus and O. K. Andersen, *J. Phys. Chem. Solids* 67, (2006) 552.
- [14] C. Persson, A. Ferreira da Silva and B. Johansson, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 205119.
- [15] Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, K. Kobayashi, H. Umezawa and H. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004) 2851.
- [16] T. Klein, P. Achatz, J. Kacmarcik, C. Marcenat, F. Gustafsson, J. Marcus, E. Bustarret, J. Pernot, F. Omnes, B. E. Sernelius, C. Persson, A. Ferreira da Silva and C. Cytermann, *Phys. Rev. B* 75, (2007) 165313.
- [17] D. Cammilleri, F. Fossard, D. Dèbarre, C. Tran Manh, C. Dubois, E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, D. Bouchier and J. Boulmer, *Thin Solid Films* 517, (2008) 75.

- [18] T. Herrmannsdörfer, V. Heera, O. Ignatchik, M. Uhlarz, A. Mücklich, M. Posselt, H. Reuther, B. Schmidt, K.-H. Heinig, W. Skorupa, M. Voelskow, C. Wündisch, R. Skrotzki, M. Helm and J. Wosnitza, *Phys. Rev. Lett.* **102**, (2009) 217003.
- [19] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, V. Heera, O. Ignatchik, M. Uhlarz, A. Mücklich, M. Posselt, B. Schmidt, K.-H. Heinig, W. Skorupa, M. Voelskow, C. Wündisch, M. Helm and J. Wosnitza, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, (2010) 034007.
- [20] R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, V. Heera, J. Fiedler, A. Mücklich, M. Helm and J. Wosnitza, *Low Temp. Phys.* **37**, (2011) 877.
- [21] E. Simoen, A. Satta, A. D'Amore, T. Janssens, T. Clarysse, K. Martens, B. De Jaeger, A. Benedetti, I. Hoflijk, B. Brijs, M. Meuris and W. Vandervorst, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **9**, (2006) 634.
- [22] V. Heera, A. Mücklich, M. Posselt, M. Voelskow, C. Wündisch, B. Schmidt, R. Skrotzki, K.-H. Heinig, T. Herrmannsdörfer and W. Skorupa, *J. Appl. Phys.* **107**, (2010) 053508.
- [23] T. Tshepe, C. Kasl, J. F. Prins and M. J. R. Hoch, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 245107.
- [24] V. Heera, R. Höhne, O. Ignatchik, H. Reuther and P. Esquinazi, *Diamond Rel. Mater.* **17**, (2008) 383.
- [25] S. Lebègue, *Phys. Status Solidi RRL* **3**, (2009) 224.
- [26] J. Dai, Z.-Y. Li and J.-L. Yang, *Chin. Phys. Lett.* **27**, (2010) 086102.
- [27] N. Dubrovinskaia, R. Wirth, J. Wosnitza, T. Papageorgiou, H. F. Braun, N. Miyajima and L. Dubrovinsky, *PNAS* **105**, (2008) 11619.
- [28] D. Buerger, S. Zhou, M. Hoewler, X. Ou, G. J. Kovacs, H. Reuther, A. Muecklich, W. Skorupa, M. Helm and H. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012) 012406.
- [29] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, (Oldenbourg München Wien, 2007).
- [30] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, (John Wiley & Sons, 2007).
- [31] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **10**, (1974) 5095.
- [32] P. Nubile and A. F. da Silva, *Solid-State Electron.* **41**, (1997) 121.
- [33] N. A. Poklonskii and A. I. Syaglo, *Phys. Solid State* **40**, (1998) 132.
- [34] X. Blase, E. Bustarret, C. Chapelier, T. Klein and C. Marcenat, *Nature Materials* **8**, (2009) 375.
- [35] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, (1998) 1039.
- [36] N. F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **40**, (1968) 677.
- [37] H. Kamerlingh-Onnes, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **11**, (1908) 168.
- [38] H. Kamerlingh-Onnes, *Comm. Leiden* **120b**, (1911).

- [39] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* 21, (1933) 787.
- [40] F. London and H. London, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 149, (1935) 71.
- [41] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, (1957) 1175.
- [42] J. Bardeen, *Phys. Rev.* 80, (1950) 567.
- [43] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung - 6. Auflage*, (Wiley-VHC, 2004).
- [44] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20, (1950) 1044.
- [45] K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, *Superconductivity - Conventional and Unconventional Superconductors Vol.1*, (Springer Berlin, 2008).
- [46] R. Flükiger and W. Klose, *Landolt-Börnstein New Series III/21a*, (Springer Berlin Heidelberg New York, 1990) 249.
- [47] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, A. M. Goldman and B. G. Orr, *Phys. Rev. B* 34, (1986) 4920.
- [48] I. A. Parshin, I. L. Landau and L. Rinderer, *Phys. Rev. B* 54, (1996) 1308.
- [49] B. Abeles, R. W. Cohen and G. W. Cullen, *Phys. Rev. Lett.* 17, (1966) 632.
- [50] E. V. Charnaya, C. Tien, K. J. Lin, C. S. Wur and Y. A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* 58, (1998) 467.
- [51] E. V. Charnaya, C. Tien, M. K. Lee and Y. A. Kumzerov, *J. Phys. Condens. Matter* 21, (2009) 455304.
- [52] J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. v. Löhneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel and J. Beck, *J. Low Temp. Phys.* 129, (2002) 133.
- [53] D. Teske and J. E. Drumheller, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, (1999) 4935.
- [54] H. Parr, *Phys. Rev. B* 10, (1974) 4572.
- [55] G. Deutscher in, K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, *Superconductivity - Conventional and Unconventional Superconductors Vol.1*, (Springer Berlin, 2008) p. 259 "Nanostructured Superconductors".
- [56] C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi, L. J. Belenky, X. Song, L. D. Cooley, M. T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X. Y. Cai, S. D. Bu, S. E. Babcock, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, K. Inumaru, M. K. Haas and R. J. Cava, *Nature* 411, (2001) 558.
- [57] D. B. Haviland, Y. Liu and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* 62, (1989) 2180.
- [58] A. Frydman, O. Naaman and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 052509.
- [59] K. A. Parendo, K. H. S. B. Tan and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* 76, (2007) 100508(R).
- [60] A. M. Goldman, *Low Temp. Phys.* 36, (2010) 884.

- [61] Y.-H. Lin and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **106**, (2011) 127003.
- [62] M. A. Steiner, N. P. Breznay and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **77**, (2008) 212501.
- [63] L. Nagarajan, R. A. De Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Börger, J. Janek, K. D. Becker, P. C. Schmidt and M. Martin, *Nature Materials* **7**, (2008) 391.
- [64] A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich and I. Bozovic, *Nature* **472**, (2011) 458.
- [65] V. F. Gantmakher and V. T. Dolgoplov, *Physics - Uspekhi* **53**, (2010) 1.
- [66] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini and D. Shahar, *Rev. Mod. Phys.* **69**, (1997) 315.
- [67] T. Vojta, *Phys. Unserer Zeit* **32**, (2001) 38.
- [68] H.-L. Lee, J. P. Carini, D. V. Baxter and G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 4261.
- [69] S. Bogdanovich, M. P. Sarachik and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* **82**, (1999) 137.
- [70] V. L. Berezinskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **59**, (1970) 907 [Sov. Phys. JETP **32**, (1971) 493].
- [71] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, (1973) 1181.
- [72] V. M. Vinokur, T. I. Baturina, M. V. Fistul, A. Y. Mironov, M. R. Baklanov and C. Strunk, *Nature* **452**, (2008) 613.
- [73] M. P. A. Fisher, G. Grinstein and S. M. Girvin, *Phys. Rev. Lett.* **64**, (1990) 587.
- [74] N. Markovic, C. Christiansen, A. M. Mack, W. H. Huber and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **60**, (1999) 4320.
- [75] T. I. Baturina, A. Y. Mironov, V. M. Vinokur, M. R. Baklanov and C. Strunk, *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007) 257003.
- [76] E. Rimini, *Ion Implantation: Basics to device fabrication*, (Kluwer Academic Publisher, 1995).
- [77] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-based technologies - From materials to devices*, (Elsevier, 2007).
- [78] H. Ryssel and I. Ruge, *Ionenimplantation*, (Akademischer Verlag Leipzig, 1978).
- [79] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, (Pergamon, New York, 1985); www.SRIM.org.
- [80] M. Nastasi, J. W. Mayer and J. K. Hirvonen, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*, (Cambridge Univ. Pr., 1996).
- [81] J. Bohdanský, *Nucl. Instr. Meth. B* **2**, (1984) 587.
- [82] C. Garcia-Rosales, W. Eckstein and J. Roth, *J. Nucl. Mater.* **218**, (1995) 8.

- [83] W. Eckstein, C. Garcia-Rossales, J. Roth and W. Ottenberger, *Sputtering Data*, IPP 9/82 (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, 1993).
- [84] M. Posselt, L. Bischoff, D. Grambole and F. Herrmann, *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006) 151918.
- [85] J. W. Corbett, J. P. Karins and T. Y. Tan, *Nucl. Instr. and Meth.* **182/183**, (1981) 457.
- [86] J. S. Williams, *Ion implantation and beam processing*, (Academic Press, 1984).
- [87] I. H. Wilson, *J. Appl. Phys.* **53**, (1982) 1698.
- [88] O. W. Holland, B. R. Appleton and J. Narajan, *J. Appl. Phys.* **54**, (1983) 2295.
- [89] B. Stritzker, R. G. Elliman and J. Zou, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **175-177**, (2001) 193.
- [90] T. Janssens, C. Huyghebaert, D. Vanhaeren, G. Winderickx, A. Satta, M. Meuris and W. Vandervorst, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, (2006) 510.
- [91] S. Koffel, P. Scheiblin, A. Claverie and G. Benassayag, *J. Appl. Phys.* **105**, (2009) 013528.
- [92] G. Impellizeri, S. Mirabella, A. Irrera, M. G. Grimaldi and E. Napolitani, *J. Appl. Phys.* **106**, (2009) 013518.
- [93] G. Hellings, C. Wündisch, G. Eneman, E. Simoen, T. Clarysse, M. Meuris, W. Vandervorst, M. Posselt and K. De Meyer, *Electrochem. Solid State Lett.* **12**, (2009) H417.
- [94] K. E. Sickafus, E. A. Kotomin and B. P. Uberuaga, *Radiation Effects in Solids*, (Springer, 2007).
- [95] W. Möller and W. Eckstein, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* **2**, (1984) 814.
- [96] H. Bernas, *Materials Science with Ion Beams*, (Springer Berlin-Heidelberg, 2010).
- [97] F. A. Tumbore, *Bell. Syst. Tech. J.* **39**, (1960) 205.
- [98] A. Satta, E. Simoen, T. Janssens, T. Clarysse, B. De Jaeger, A. Benedetti, I. Hofliijk, B. Brijs, M. Meuris and W. Vandervorst, *J. Electrochem. Soc.* **153**, (2006) G229.
- [99] K.-H. Heinig, K. Hohmuth, R. Klabes, M. Voelskow and H. Woittennek, *Radiat. Effects* **63**, (1982) 115.
- [100] W. Skorupa, T. Gebel, R. A. Yankov, S. Paul, W. Lerch, D. F. Downey and E. A. Arevalod, *J. Electrochem. Soc.* **152**, (2005) G436.
- [101] A. Satta, A. D'Amore, E. Simoen, W. Anwand, W. Skorupa, T. Clarysse, B. Van Daele and T. Janssens, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **257**, (2007) 157.
- [102] D. Reichel, W. Skorupa, W. Lerch and J. C. Gelpey, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **36**, (2011) 102.
- [103] R. Elliman and G. Carter, *Nucl. Instr. Meth.* **209/210**, (1983) 663.
- [104] J. Narayan, O. W. Holland and B. R. Appleton, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1 No. 4**, (1983) 871.

- [105] E. Nygren, A. P. Pogany, K. T. Short, J. S. Williams, R. Elliman and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* 52, (1988) 439.
- [106] G. L. Olson and J. A. Roth, *Mater. Sci. Rep.* 3, (1988) 1.
- [107] J. S. Williams, *Nucl. Instr. and Meth.* 209/210, (1983) 219.
- [108] J. F. Ziegler, *Helium Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter, Vol. 4*, (Pergamon, New York, 1977).
- [109] L. R. Doolittle and M. O. Thompson, *RUMP, Computer Graphics Service 2002*, www.genplot.com.
- [110] H. Düsterhöft, H. Riedel and B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie -SIMS-*, (Teubner Stuttgart, Leipzig, 1999).
- [111] M. Py, E. Saracco, J. F. Damlencourt, J. P. Barnes, J. M. Fabbri and J. M. Hartmann, *Appl. Surf. Sci.* 257, (2011) 9414.
- [112] A. W. Czanderna, *Methods of surface analysis*, (Elsevier Amsterdam, 1975).
- [113] M. Perego, S. Ferrari, S. Spiga, E. Bonera and M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* 82, (2003) 121.
- [114] M. Perego, S. Ferrari, S. Spiga and M. Fanciulli, *Appl. Surf. Sci.* 203-204, (2003) 110.
- [115] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, (Springer, 2007).
- [116] C. Binns, *Introduction to nanoscience and nanotechnology*, (Wiley Hoboken NJ, 2010).
- [117] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission electron microscopy*, (Springer New York, 2008).
- [118] P. Blood and J. W. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*, (Academic Press, 1992).
- [119] L. J. Van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* 26 No. 8, (1985) 220.
- [120] D. C. Look, *Electrical Characterisation of GaAs Materials and Devices*, (John Wiley & Sons Chichester, 1989).
- [121] M. Reisch, *Halbleiter - Bauelemente*, (Springer Berlin, 2005).
- [122] R. D. Larrabee and W. R. Thurber, *IEEE Transact. Electron. Dev.* 27, (1980) 32.
- [123] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, (Springer Berlin, 2001).
- [124] J. W. Orton and M. J. Powell, *Rep. Prog. Phys.* 43, (1980) 81.
- [125] C. Enss and S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, (Springer Berlin, 2000).
- [126] W. F. Giaque and D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* 44, (1933) 235.
- [127] R. Skrotzki, *Supraleitung in Gallium-dotiertem Germanium*, (TU Dresden, Diplomarbeit 2009).

- [128] R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume, *Statistical Physics II - 2nd edition*, (Springer New York Berlin Heidelberg, 1991).
- [129] H. Bruus and K. Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics*, (Oxford Univ. Press. Oxford, 2007).
- [130] C. Jacoboni, *Theory of Electron Transport in Semiconductors*, (Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010).
- [131] C. Weissmantel and C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, (Barth Heidelberg Leipzig, 1995).
- [132] A. C. Beer, *Galvanometric Effects in Semiconductors*, (Academic Press New York and London, 1963).
- [133] L. Friedman, *Philos. Mag.* 38 No.5, (1978) 467.
- [134] D. Nguyen-Manh, D. Mayou, G. J. Morgan and A. Pasturel, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, (1987) 999.
- [135] I. Janecek and P. Vasek, *Physica C* 384, (2003) 351.
- [136] J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davies, *Ion implantation in semiconductors*, (Academic Press New York, 1970).
- [137] L. Csepregi, J. W. Mayer and T. W. Sigmon, *Phys. Lett. A* 54, (1975) 157.
- [138] B. C. Johnson, T. Ohshima and J. C. McCallum, *J. Appl. Phys.* 111, (2012) 034906.
- [139] F. Priolo and E. Rimini, *Mater. Sci. Rep.* 5 No. 7/8, (1990) 1.
- [140] P. Franke and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein New Series IV/19b Binary Systems*, (Springer Berlin Heidelberg New York, 2002).
- [141] M. J. Aziz, J. Y. Tsao, M. O. Thompson, P. S. Peercy and C. W. White, *Phys. Rev. Lett.* 56, (1986) 2489.
- [142] J. S. Markis and B. J. Masters, *J. Appl. Phys.* 42, (1971) 3750.
- [143] Y. Tada, K. Suzuki and Y. Kataoka, *Appl. Surf. Sci.* 255, (2008) 1320.
- [144] B. Schmidt, S. Oswald and L. Bischoff, *J. Electrochem. Soc.* 152 No. 11, (2005) G875.
- [145] A. Mikkelsen, E. Hilner, J. N. Andersen, S. Ghatnekar-Nilsson, L. Montelius and A. A. Zakharov, *Nanotechnology* 20, (2009) 325304.
- [146] K. Yokota, S. Tamura, S. Ishihara and I. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 No. 1, (1985) 62.
- [147] P. J. Dean, C. J. Frosch and C. H. Henry, *J. Appl. Phys.* 39, (1968) 5631.
- [148] G. Führ, *Gmelin - Handbuch der anorganischen Chemie* 36, (Verl. Chemie Weinheim, 1936).
- [149] S. Wagner and E. I. Povilonis, *J. Electrochem. Soc.* 121 No. 11, (1974) 1487.

- [150] I. Riihimäki, A. Virtanen, H. Kettunen, P. Pusa and J. Räisänen, *J. Appl. Phys.* **104**, (2008) 123510.
- [151] O. I. Velichko, Y. P. Shaman, A. K. Fedotov and A. V. Masanik, *Comput. Mater. Sci.* **43**, (2008) 279.
- [152] F. Kail, J. Farjas, P. Roura, C. Secouard, O. Nos, J. Bertomeu, F. Alzina and P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* **97**, (2010) 031918.
- [153] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen and P. Fuoss, *Phys. Rev. B.* **44**, (1991) 3702.
- [154] P. M. Zagwijn, W. J. Huisman, A. Polman, E. Vlieg, A. H. Reader and D. J. Gravesteijn, *J. Appl. Phys.* **76**, (1994) 5719.
- [155] H. Park, K. S. Jones, J. A. Slinkman and M. E. Law, *IEDM '93. Technical Digest*, (1993) 303.
- [156] A. Hedler, *Plastische Deformation von amorphem Silizium unter Hochenergie-Ionenbestrahlung*, (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation 2006).
- [157] S. Beuer, V. Yanev, M. Rommel, A. J. Bauer and H. Ryssel, *J. Phys.: Conf. Ser.* **100**, (2008) 052007.
- [158] C. A. Volkert, *J. Appl. Phys.* **70**, (1991) 3521.
- [159] R. Fabbri, M. Servidori and A. Zani, *J. Appl. Phys.* **66**, (1989) 4715.
- [160] S. M. Hu, *J. Appl. Phys.* **70**, (1991) R53.
- [161] S. Tamulevicius, I. Pozela and J. Jankauskas, *J. Phys. D.* **31**, (1998) 2991.
- [162] R. Duffy, T. Dao, Y. Tamminga, K. van der Tak, F. Roozeboom and E. Augendre, *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006) 071915.
- [163] K. Suzuki, Y. Ebiko and Y. Kataoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44 No. 6A**, (2005) 3784.
- [164] J. Narayan and O. W. Holland, *Appl. Phys. Lett.* **41**, (1982) 239.
- [165] B. M. Arora, J. M. Castillo, M. B. Kurup and R. P. Sharma, *Radiation Effects* **63**, (1982) 47.
- [166] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton and F. W. Young, *J. Appl. Phys.* **51**, (1980) 738.
- [167] S. Reggiani, M. Valdinoci, L. Colalongo, M. Rudan, G. Baccarani, A. D. Stricker, F. Illien, N. Felber, W. Fichtner and L. Zullino, *IEEE Trans. Electron. Devices* **49 No. 3**, (2002) 490.
- [168] K. H. Hellwege and J. L. Olson, *Landolt - Börnstein Group III Vol. 15a*, (Springer Berlin, 1982).
- [169] G. Bergmann, *Z. Physik* **255**, (1972) 76.
- [170] J. C. Bailar and A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive inorganic chemistry - 1*, (Pergamon Press Oxford, 1973).
- [171] M. Kawachi, M. Hagiwara, K. Koyama and M. Matsuura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, (1994) 3405.

- [172] D. J. Resnick, J. C. Garland, J. T. Boyd, S. Shoemaker and R. S. Newrock, *Phys. Rev. Lett.* **47**, (1981) 1542.
- [173] K. Ohshima und T. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, (1986) 2798.
- [174] I. Sternfeld, V. Shelukhin, A. Tsukernik, M. Karpovski, A. Gerber and A. Palevski, *Phys. Rev. B* **71**, (2005) 064515.
- [175] M. Tinkham, *Phys. Rev.* **129**, (1963) 2413.
- [176] K. H. J. Buschow, *Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials 2. edition*, (Elsevier Amsterdam, 2005).
- [177] T. Fischer, A. V. Pronin, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, J. Fiedler, V. Heera, M. Helm and E. Schachinger, *Phys. Rev. B* **87**, (2013) 014502.
- [178] R. W. Cohen, B. Abeles and G. S. Weisbarth, *Phys. Rev. Lett.* **18**, (1967) 336.
- [179] H. Wühl, J. E. Jackson and C. V. Briscoe, *Phys. Rev. Lett.* **20**, (1968) 1496.
- [180] G. v. Minnigerode and J. Rothenberg, *Z. Phys.* **213**, (1968) 397.
- [181] R. E. Harris and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev.* **188**, (1969) 737.
- [182] S. Mandal, C. Naud, O. A. Williams, E. Bustarret, F. Omnes, P. Rodiere, T. Meunier, L. Saminadayar and C. Bäuerle, *Nanotechnology* **21**, (2010) 195303.
- [183] S. Mandal, T. Bautze, O. A. Williams, C. Naud, E. Bustarret, F. Omnes, P. Rodiere, T. Meunier, C. Bäuerle and L. Saminadayar, *ACS Nano* **5**, (2011) 7144.
- [184] J. Q. You and F. Nori, *Nature* **474**, (2011) 589.
- [185] F. Dahlem, P. Achatz, O. A. Williams, D. Araujo, H. Courtois und E. Bustarret, *Phys. Status Solidi A* **207**, (2010) 2064.
- [186] F. M. Livingston, S. Messoloras, R. C. Newman, B. C. Pike, R. J. Stewart, M. J. Binns, W. P. Brown and J. G. Wilkes, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, (1984) 6253.
- [187] J. W. Orton and M. J. Powell, *Rep. Prog. Phys.* **43**, (1980) 1263.
- [188] F. Ruffino, M. V. Tomasello, M. Miritello, G. Nicotra, C. Spinella and M. G. Grimaldi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010) 093116.
- [189] D. Teske and J. E. Drumheller, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, (1999) 4935.
- [190] C. Carcia-Rossales, W. Eckstein and J. Roth, *J. Nucl. Mater.* **218**, (1994) 8.
- [191] H. Huber, W. Assmann, S. A. Karamian, A. Mücklich, W. Prusseit, E. Gazis, R. Grötzschel, M. Kokkoris, E. Kossionidis, H. D. Mieskes and R. Vlastou, *Nucl. Instrum. Methods B* **122**, (1997) 542.

- [192] B. L. Darby, B. R. Yates, N. G. Rudawski, K. S. Jones, A. Kontos and R. G. Elliman, *Thin Solid Films* 519, (2011) 5962.
- [193] A. Kostov, D. Zivkovic and Z. Zivkovic, *Thermochim. Acta* 338, (1999) 35.
- [194] L. Csepregi, R. P. Küllen, J. W. Mayer and T. W. Sigmon, *Solid State Commun.* 21, (1977) 1019.
- [195] J. Narayan, *J. Appl. Phys.* 53, (1982) 8607.
- [196] L. Röntzsch, K.-H. Heinig, B. Schmidt, A. Mücklich, W. Möller, A. Thomas and T. Gemming, *Phys. Status Solidi A* 202, (2005) R170.
- [197] D. K. Sadana, N. R. Wu, J. Washburn, M. Current, A. Morgan, D. Reed and M. Maenpaa, *Nucl. Instrum. Methods* 209/210, (1983) 743.
- [198] T. Izumi, A. Suzuki, T. Matsumori, T. Hirao and G. Fuse, *Nucl. Instrum. Methods B* 7-8, (1985) 321.
- [199] T. Izumi, T. Matsumori, T. Hirao, Y. Yaegashi, G. Fuse and K. Inoue, *Nucl. Instrum. Methods* 209/210, (1983) 695.
- [200] G. G. Scapellato, S. Boninelli, E. Napolitani, E. Bruno, A. J. Smith, S. Mirabella, M. Mastromatteo, D. De Salvador, R. Gwilliam, C. Spinella, A. Carnera and F. Priolo, *Phys. Rev. B* 84, (2011) 024104.
- [201] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., (CRC Press Boca Raton FL, 2006).
- [202] U. Södervall, H. Odelius, A. Lodding, U. Roll, B. Predel, W. Gust and P. Dorner, *Philos. Mag. A* 54, (1986) 539.
- [203] I. Riihimäki, A. Virtanen, S. Rinta-Anttila, P. Pusa, J. Räisänen and The ISOLDE Collaboration, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007) 091922.
- [204] A. S. Grove, O. Leistiko Jr. and C. T. Sah, *J. Phys. Chem. Solids* 25, (1964) 985.
- [205] D. P. Brunco, B. De Jaeger, G. Eneman, J. Mitard, G. Hellings, A. Satta, V. Terzieva, L. Souriau, F. E. Leys, G. Pourtois, M. Houssa, G. Winderickx, E. Vrancken, S. Sioncke, K. Opsomer, G. Nicholas, M. Caymax, A. Stesmans, J. Van Steenberghe, P. W. Mertens, M. Meuris and M. M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.* 155, (2008) H552.
- [206] W. Moormann, *Z. Physik* 197, (1966) 136.
- [207] G. Deutscher, P. Lindenfeld and S. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 23, (1969) 1102.
- [208] M. J. Aziz, J. Y. Tsao, M. O. Thompson, P. S. Peercy und C. W. White, *Phys. Rev. Lett.* 56, (1986) 2489.

Danksagung

Bei der Anfertigung dieser Arbeit habe ich von allen Seiten viel Unterstützung und Ermunterung erfahren. Ich möchte an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank dafür zum Ausdruck bringen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während der Promotion immer ermutigt hat und deren Geduld eine große Stütze beim Fortgang der Arbeit war. Der Beistand, welchen ich von meinen Freunden und meinem Umfeld erfahren habe, war mir eine große Hilfe.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Gobsch und Herrn Prof. Dr. Manfred Helm danke ich für das unablässige Interesse am Fortschreiten der Arbeit. Ihnen verdanke ich auch die Möglichkeit, diese Arbeit in einer Kooperation der TU Ilmenau und dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf anfertigen zu können.

Für die Motivation des Themas und die kontinuierliche exzellente fachliche Betreuung möchte ich Herrn Dr. Viton Heera meinen besonderen Dank aussprechen. Sein kritisches Nachfragen und seine praktischen Ratschläge haben maßgeblich zur fundierten Analyse der gesammelten Daten beigetragen. Aufschlussreiche Diskussionen und tiefgründige Dispute mündeten immer in sehr hilfreichen Anregungen zum Fortgang der Untersuchungen. Sein Engagement ist ein wesentlicher Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Dr. Wolfgang Skorupa und allen anderen Mitarbeitern der Abteilung Halbleitermaterialien danke ich für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre. In Gesprächen und Diskussionen konnten eine Vielzahl von Fragen und Problemen gelöst werden. Dabei standen mir alle Kollegen jederzeit mit ihrem Fachwissen zur Seite. Darüber hinaus habe ich auch die Gespräche über politische und gesellschaftliche Themen sehr genossen.

Die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben stellt die Voraussetzung für das erfolgreiche experimentelle Arbeiten dar. Herr Dr. Bernd Schmidt und seine Abteilung standen dafür immer gern zur Verfügung. Für die ausgezeichnete Beratung während der Versuchsplanung und die schnelle Bearbeitung der Präparationsschritte möchte ich dem gesamten Team meinen Dank bekunden. Dies schließt natürlich auch die Mitarbeiter im Ionenstrahlzentrum mit ein. Die hohen implantierten Dosen und die Vielzahl von Proben erforderten umfangreiche Implantationszeiten.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Thomas Herrmannsdörfer und Herrn Richard Skrotzki für die sehr aufschlussreichen Diskussionen. Ihr umfangreiches Wissen auf dem Gebiet der Supraleitung vereinfachte die Interpretation der supraleitenden Eigenschaften wesentlich. Darüber hinaus unterstützten sie mich mit der am Hochfeldlabor-Dresden zur Verfügung stehende Messtechnik. Diese ist für die elektrische Charakterisierung der Schichten bei Temperaturen unter 2 K und Magnetfeldern über 8 T erforderlich. Ich danke ihnen weiterhin für die Zusammenarbeit bei der

Entwicklung der Mikrostrukturen und dass sie diese für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben.

Für die erfolgreiche Aufklärung der Mikrostruktur wurden viele verschiedene Analysemethoden und –techniken verwendet. Ohne die fachliche Betreuung und Unterstützung der für die Anlagen verantwortlichen Wissenschaftler, ist ein solch umfangreiches Messprogramm nicht zu bewältigen. Mein Dank gilt Herrn Dr. M. Voelskow für die vielen RBS-Messungen und deren Auswertung. Herr Dr. A. Mücklich und sein Team haben die TEM-Untersuchungen immer vorangetrieben. Dafür danke ich ihnen. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Reuther für die Durchführung der AES-Untersuchungen. Herrn Dr. S. Facsko und Frau E. Christalle möchte ich für die Untersuchung der Oberflächen mit AFM bzw. SEM danken.

Einige der verwendeten Untersuchungsmethoden standen am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf nicht zur Verfügung. Deshalb wurden die XPS-Messungen von Herrn Dr. S. Oswald am IFW Dresden durchgeführt. Die Analyse der Elementverteilung mittels ToF-SIMS erfolgte am Laboratorio MDM (Agrate Brianza) in Italien durch Herrn Dr. M. Perego. Beiden spreche ich meinen Dank für die angenehme und unkomplizierte Kooperation aus.

Abschließend möchte ich mich bei Nicole Funke, Ilona Skorupa, Thomas Schumann, Danilo Bürger, Monika Fritzsche und allen nicht namentlich genannten Kollegen für die experimentelle Unterstützung und angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Diese Arbeit ist im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes (Vertrags-Nr.: HE 2604/7) entstanden. Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bedanken.